



Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia-Química

OXIDACIÓN DEL ACERO LÍQUIDO CON POLVO DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO

**TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO EN
METALURGIA Y MATERIALES**

Esbiel Velázquez Velázquez

**MOA
2014**



Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia-Química

OXIDACIÓN DEL ACERO LÍQUIDO CON POLVO DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO

**TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO EN
METALURGIA Y MATERIALES**

Autor: Esbiel Velázquez Velázquez.

Firma _____

Tutor: Ing. Gualberto Rosales Martín.

Firma _____

MOA

2014

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

A través de este trabajo hago constar mis mayores agradecimientos:

...A mis queridos e inigualables padres Nildrella Velázquez Gómez y Elvio Velázquez Bertot por confiar en mí y darme todo su cariño y comprensión:

...A mi hermana Niurisleydis Velázquez Velázquez por todo su amor y ayuda.

.... A todos mis familiares, para los que viven y para los que no vieron hecho realidad mis sueños, donde quiera que estén.

...A mi tutor y amigo Ing. Gualberto Rosales Martín por toda su ayuda en la realización de este proyecto de diploma.

.... Al Dr. C. Amaury de los Milagros Palacios Rodríguez por su ayuda incondicional.

....A todos los profesores del Departamento de Metalurgia y Química.

.... Al turno D y A del Taller de Elaboración y Afino de la Empresa ACINOX, Las Tunas por su ayuda en la realización de las pruebas experimentales.

...A mis amigos y compañeros de escuela por su reiterado apoyo incondicional.

...A mis amigos de mi pequeño barrio José Robotham por su preocupación y amistad incondicional.

...A todos los que de una forma u otra han tenido que ver en la realización de este trabajo.

...A mi patria cubana, por permitir realizarme hoy como profesional.

DEDICATORIA

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a todos mis amigos y compañeros de aula que de cierta forma me ayudaron a hacer realidad este sueño.

....A mi querida madre y mi querido padre por su amor, confianza y sacrificio durante todos estos años de estudios.

....A mis abuelos, hermana y a toda mi familia que ha sido clave durante este período.

....A todas mis amistades de la universidad y de mi pequeño barrio.

RESUMEN

RESUMEN

En la empresa ACINOX-Las Tunas, se generan grandes volúmenes de polvo durante la fusión de la chatarra en el horno de arco eléctrico, que son depositados en lugares autorizados por el CITMA, creando una situación ambiental desfavorable. El presente trabajo de diploma tiene como objetivo utilizar el polvo de horno de arco eléctrico como oxidante en la producción de aceros, como una solución para la empresa que ponga fin a la contaminación generada por más de dos décadas. Para comprobar este empleo se realizó una caracterización química por el método de fluorescencia de rayos X. Luego se trazó una metodología de cálculo termodinámico para conocer la probabilidad de ocurrencia de las transformaciones físico químicas involucradas en el proceso de oxidación. Además se presentó una metodología de cálculo para conocer la composición racional de este residual. Se identificó que el polvo de horno de arco eléctrico está constituido por un conjunto de óxidos donde prevalece mayoritariamente el óxido de hierro, con un contenido del 36,6 %. La caracterización termodinámica comprobó que es posible la disociación de los óxidos contenidos en el polvo, aportando todo el oxígeno liberado para llevar a cabo la oxidación. Se conoció a través de la composición racional que el polvo aportará 441 kg de hierro como elemento principal del acero y otros metales de interés, repercutiendo significativamente en el rendimiento de la chatarra si se logra inyectar todo el polvo generado por colada. El experimento exploratorio demostró que al inyectar 461 kg de polvo, se ahorran 0,94 m³/kg de oxígeno insuflado, para intensificar la fusión.

Palabras Claves:

Polvo, Horno de Arco Eléctrico, Fusión, Oxidación, Disociación, Termodinámica

SUMMARY

SUMMARY

In the metallurgical steel plant of Las Tunas, ACINOX, large volumes of dust, which generate during the smelting process in the electric arc furnace, which is deposited in authorized locations by the CITMA, creating an unfavourable situation for the environment. The present thesis has the objective of utilizing the dust generated by the electric arc furnace as oxidizers in steel production, as a solution to putting to an end to the contamination provoked for more than two decades. Since a methodology was presented to calculate and understand the rational composition of this residual. It was identified that the dust generated from the electric arc furnace is composed of a group of oxides where iron oxide prevails, with a content of 36.6 %. The thermodynamic characterization indicated that the dissociation of the oxides found in the dust is possible, adding all the oxygen liberated to carry out the oxidation. This was understood through a rational composition that the dust would give 441 kg of iron as the main element for the steel and other metals of interest, rebounding significantly on the scrap performance if it's achieved to inject 461 kg of dust, 0,94 m³/kg of oxygen injected, to intensify the fusion process.

Key Words:

Dust, Electric Arc Furnace, Fusion, Oxidation, Dissociation, Thermodynamic

ÍNDICE

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL Y ESTADO DEL ARTE	8
1.1 Generalidades	8
1.2 Evolución histórica del proceso de elaboración de aceros.....	10
1.3 Proceso de elaboración de aceros en Hornos de Arco Eléctrico.	13
1.4 Termodinámica de las posibles reacciones en el baño metálico.	14
1.5 Tendencias de la producción de acero en Cuba	16
1.6. Residuales y emisiones de gases en la producción de aceros.	18
1.6.1 Polvo de Horno de Arco Eléctrico.	19
1.7 Antecedentes y estado actual del tratamiento del polvo generado en los hornos de arco eléctrico durante la producción de aceros.....	21
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	26
2. MATERIALES Y MÉTODOS	28
2.1 Toma y selección de la muestra de polvo generado en los hornos de arco eléctrico de ACINOX–Las Tunas.....	28
2.2 Determinación de la composición química.....	30
2.3. Metodología de cálculo termodinámico.	32
2.3.1. Disociación del polvo de horno de arco eléctrico.	32
2.3.2. Oxidación de los elementos contenidos en el baño metálico.	36
2.3.3. Modelos termodinámicos.	37

2.4. Composición racional del polvo generado en el horno de arco eléctrico de ACINOX-Las Tunas.	39
2.5. Parte experimental	42
2.5.1. Materiales empleados.....	42
2.5.2. Diseño de experimento.	44
2.5.3. Toma y selección de la muestra de polvo de horno de arco eléctrico	45
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	46
3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	47
3.1. Introducción.	47
3.2. Análisis de la composición química del polvo generado durante la fusión en el horno de arco eléctrico.	47
3.2.1 Análisis de la composición química del polvo en forma de óxidos.	47
3.2.2 Análisis de la composición química del polvo en forma de elementos.	48
3.2.3 Caracterización física del polvo.	49
3.3. Caracterización termodinámica.....	50
3.3.1 Caracterización termodinámica de la disociación de los óxidos contenidos en el polvo.	50
3.3.1.1 Calor de reacción.	51
3.3.1.2. Entropía.	53
3.3.1.3 Variación de Energía Libre.	54
3.3.2 Caracterización termodinámica de la oxidación de los elementos contenidos en el acero al carbono.....	55
3.3.2.1 Calor de reacción.	55
3.3.2.2 Energía libre.....	56
3.3.3 Caracterización de la termodinámica de oxidación del carbono. .	57

3.3.3.1 Calor de reacción.	58
3.3.3.2 Variación de energía libre.	58
3.3.4. Caracterización de los modelos termodinámicos.	59
3.3.4.1. Modelos termodinámicos del proceso de disociación....	59
3.3.4.2. Modelos termodinámicos del proceso de oxidación.	62
3.3.4.3. Modelo termodinámico de la oxidación del carbono.	65
3.4. Composición racional del polvo.	65
3.5. Análisis del resultado experimental.	66
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.	68
CONCLUSIONES.	70
RECOMENDACIONES.	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	72

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Las necesidades del mundo en que vivimos exigen al hombre en el transcurrir de los años, la búsqueda del perfeccionamiento de las tecnologías de producción de metales y aleaciones que en su mayoría son procesos continuos que no cesan de contaminar y destruir nuestra madre naturaleza. El hombre lucha por minimizar estos cambios que afectan al medio ambiente, quedando claro que este necesita de condiciones favorables para ejercer los cambios a los que estamos expuestos, sin correr el mayor riesgo posible de agotar o destruir la vida de sus habitantes.

La siderurgia es una de las ramas de la metalurgia más contaminante cuando de producción de metales y aleaciones se trata. La industria del acero, por muchos la más representativa de la siderurgia, genera como proceso tecnológico una cantidad considerable de residuos sólidos y gaseosos que afectan al medio ambiente, siendo los más significativos los volúmenes de escoria y polvos, los que se generan fundamentalmente durante el período de fusión en los hornos de arco eléctrico, pues sin duda alguna, esta vía de producción de acero ha demostrado por muchos ser la más eficiente hasta nuestros días.

Los hornos de arco eléctricos generan gases de escape que al salir arrastran numerosas partículas finas, denominadas usualmente polvo de horno de arco eléctrico, están compuestas por elementos provenientes de los elementos que conforman la carga, encontrándose en los porcentajes mayores el hierro, calcio, silicio, manganeso, cinc y metales pesados como el plomo y el cadmio, que se volatilizan durante el proceso.

La presencia de los metales antes mencionado implica que el polvo se clasifique como residuo peligroso. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), lo hizo así en 1980 y diversos países y regiones se sumaron posteriormente. La cantidad de partículas generada varía de planta a planta, pero se estima un mínimo de 15 kg/t y un máximo de 25 kg/t. Internacionalmente el polvo, que antes se arrojaba a la atmósfera a través de las chimeneas, perjudicando el ambiente laboral y geográfico, ahora se recupera en las casas de humos. Una vez recuperados surge la interrogante de ¿qué hacer con ellos? Inicialmente, los polvos se depositaron en terrenos propios o en depósitos de terceros. Luego surgió la posibilidad de reciclarlos externamente, a partir del aprovechamiento de su contenido de óxido de cinc. El reciclado interno también ha sido motivo de desarrollos. Es más atractivo en las plantas que producen aceros inoxidables donde se recuperan cromo y níquel.

Países desarrollados siderúrgica e industrialmente como Estados Unidos, Alemania, Gran Bretaña, Japón, Italia, Francia, Noruega y México, son ejemplos a seguir para la búsqueda de vías y métodos que permitan minimizar la carga contaminante de estos procesos y construir una cultura que comience desde el reciclaje de estos productos secundarios hasta su aprovechamiento y transformación en nuestro país.

Los polvos de horno de arco eléctrico generados en las acerías de los países antes mencionados son utilizados principalmente para la obtención de óxido de cinc por métodos pirometalúrgicos en los que se destaca el proceso Waelz, obteniendo un concentrado entre el 54 y 60 % de cinc. Este producto conocido como óxido Waelz en bruto es expuesto al mercado mundial para ser vendido a las industrias productoras de cinc.

Otra forma de usar los polvos de arco eléctrico es mediante la inyección neumática directa del polvo sobre el acero líquido o haciendo previamente una peletización en frío. Un ejemplo actual del primer caso es la planta de Edelstahlwerke Südwestfalen, del grupo Swiss Steel, en Siegen, Alemania,

que posee un horno eléctrico de arco de 120 t y produce aceros para construcciones mecánicas e inoxidables. El polvo es transportado neumáticamente a la lanza de inyección, montada en un manipulador de lanzas. La salida de la lanza se posiciona preferentemente sobre la interface escoria-acero. Se recicla todo el polvo que se produce (1,5 t/colada), comenzando con la inyección cuando está fundida la chatarra correspondiente a la primera colada del día.

Mediante la inyección del polvo, aumentan los tenores de cinc y plomo en el nuevo polvo generado. Otro efecto ecológico y económico es una reducción en la cantidad de polvos que se envían a procesadores externos para la recuperación de cinc y plomo. Esta reducción en la cantidad de polvos es el beneficio económico más importante para los aceros de construcción mecánica.

En América Latina, si bien predomina ampliamente el depósito sin tratamiento en terrenos preparados a ese efecto, se están dando pasos importantes en el reciclado de los polvos. Se estima que la mayor parte de las plantas recurren a la acumulación de los polvos en depósitos. La legislación, por ejemplo en Brasil, exige que el piso esté impermeabilizado con arcilla, que haya una red de drenaje de agua pluvial y una unidad de tratamiento de efluentes. Una particularidad de algunos países latinoamericanos es el bajo contenido de cinc en el polvo. Esto sucede en las acerías de Brasil, por la práctica de cargar un porcentaje importante de arrabio sólido, pero es aún más importante en acerías de Argentina, Venezuela, Trinidad y Tobago y México, con plantas cautivas de hierro esponja y cargas aún menores de chatarra.

Aceros Arequipa, de Perú, realiza, cuando la planificación de la producción lo permite, el reciclado del polvo en el horno eléctrico de arco, mediante los llamados «perdigones». Se producen micropélets en un tambor rotatorio, utilizando polvos de horno eléctrico, laminilla, carbón y melaza como aglomerante. En su experiencia, la fusión de los pélets retrasa el proceso pero contribuye al espumado de la escoria. Se prefiere la carga en continuo, para

no recargar el sistema de extracción de humos. Se ha cargado hasta el 10 %. El proceso a puerta cerrada ayuda a que se extraiga el mayor rendimiento de este material.

Antillana de Acero en La Habana y ACINOX en Las Tunas, son las empresas que se dedican a la producción de acero en nuestro país, presentan un sistema de extracción y purificación de polvos y gases con el fin de reducir la carga contaminante al medio ambiente, pero no han sido capaces de darle utilidad a estos polvos generados en la fusión de la chatarra en el horno de arco eléctrico, generando grandes volúmenes que son depositados en lugares autorizados por el CITMA.

En la empresa ACINOX-Las Tunas, se pretende darle utilidad al polvo de horno de arco eléctrico inyectándolo en el baño líquido de acero para emplearlo como oxidante, debido al alto contenido de oxígeno que este presenta, además de recuperar los metales de interés que contiene, así como la disminución de la carga contaminante al medio ambiente. Se hace necesario para la empresa conocer si es posible su empleo como oxidante.

De lo descrito se origina la siguiente **situación problémica**: La necesidad de utilizar los grandes volúmenes de polvo (residuales) generado en el horno de arco eléctrico como consecuencia del proceso de producción de aceros, lo que conlleva a la formulación del **problema científico** en relación a: El insuficiente conocimiento del empleo del polvo de horno de arco eléctrico en la Empresa ACINOX-Las Tunas.

El **objeto a investigar** es: el polvo de horno de arco eléctrico.

Se define como **objetivo**: utilizar el polvo de horno de arco eléctrico como oxidante en la producción de aceros al carbono en la empresa ACINOX-Las Tunas.

Los **objetivos específicos** son:

Caracterizar termodinámicamente la acción oxidante del polvo de humo al inyectarlo al horno de arco eléctrico de ACINOX-Las Tunas.

Diseñar modelos termodinámicos que permitan conocer el comportamiento de los procesos de disociación y oxidación en el horno de arco eléctrico al emplear el polvo generado.

Para dar solución a este problema fue planteada la siguiente **hipótesis**: Si se determina el comportamiento de la oxidación del acero líquido, entonces puede emplearse este material como oxidante de manera eficaz y eficiente.

El **campo de acción** lo constituyen las transformaciones físico-químicas del proceso de disociación y oxidación.

MÉTODOS TEÓRICOS

Inducción – Deducción: Permite reflexionar y generalizar, acerca de los principales problemas que trae el polvo generado por los hornos de arco eléctrico y su utilización en materiales de la construcción.

Análisis y síntesis: Para analizar los fundamentos teóricos de los procesos que se estudiaron.

Histórico lógico: para precisar la evolución histórica de la producción de aceros y la utilización del polvo generado por los hornos de arco eléctrico.

Estadístico porcentual: Se utilizó para determinar los porcentajes de los resultados obtenidos.

MÉTODOS EMPÍRICOS:

Observación participante: Fue necesario para corroborar las necesidades de eliminar el depósito del polvo generado por los hornos de arco eléctrico.

Las tareas de la investigación están dadas por:

Recopilación y análisis de los trabajos relacionados con la utilización del polvo de horno de arco eléctrico de las distintas acerías del mundo.

Caracterización física y química del polvo de horno de arco eléctrico.

Caracterización termodinámica de la disociación de los óxidos contenidos en el polvo generado en el horno de arco eléctrico de ACINOX-Las Tunas.

Caracterización termodinámica de la oxidación de los elementos del acero al emplear el polvo como oxidante durante la fusión.

Diseño de modelos termodinámicos que permita conocer el comportamiento de la disociación de los óxidos contenidos en el polvo y la oxidación de los elementos contenidos en el baño metálico.

Aportes que se esperan de la investigación:

En el aspecto tecnológico:

El uso del polvo generado en el horno de arco eléctrico como oxidante durante la fusión del acero.

En lo metodológico:

Establecer modelos termodinámicos que permitan conocer el comportamiento de la disociación del polvo de horno de arco eléctrico y de la oxidación del acero líquido en la empresa ACINOX-Las Tunas.

Proporcionar a las acerías del país (ACINOX-Las Tunas y Antillana de Acero en La Habana) el empleo de este desecho.

En lo social:

La posibilidad real de la industria de utilizar un material de desecho, para perfeccionar nuestra tecnología de producción de aceros al carbono.

En lo económico:

Ahorrar parte del oxígeno insuflado al horno al aprovechar el mismo pero contenido en el polvo.

Recuperar los elementos útiles contenidos en el polvo al ser insuflado al horno.

En el aspecto ambiental:

El empleo a escala industrial del polvo generado en el horno de arco eléctrico de ACINOX-Las Tunas, permitirá eliminar, en un tiempo relativamente corto, un contaminante que por décadas ha afectado el ecosistema de la provincia de Las Tunas, dado por el escape de metales tóxicos a la atmósfera y la posibilidad de emplear en actividades fructíferas los suelos en los que eran arrojados grandes volúmenes de este polvo.

1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL Y ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se realiza una búsqueda de información actualizada con respecto a la producción de aceros por vía eléctrica y en especial el empleo del polvo generado durante la fusión como necesidad ambiental e industrial para la sociedad, dada su caracterización como residuo sólido peligroso. Se expone el estado del arte, conceptos y consideraciones teóricas sobre el polvo de horno de arco eléctrico.

1.1 Generalidades

Se consideró oportuno definir los términos y definiciones empleados en la realización de este trabajo para establecer así los elementos básicos que se relacionan según el vocabulario y los términos que se relacionan de la bibliografía consultada.

Acero: es la denominación que comúnmente se le da en ingeniería metalúrgica a una aleación de hierro con una cantidad de carbono variable entre el 0,1 y el 2,1 % en peso de su composición, aunque normalmente estos valores se encuentran entre el 0,2 y el 0,3 %, (Joa, 2009).

Polvo de horno de arco eléctrico: residuo sólido peligroso generado durante la fusión de la chatarra en el horno de arco eléctrico contenido principalmente por óxidos de hierro, manganeso, calcio, silicio, plomo y cinc. Granulométricamente se encuentra por debajo de 1 mm.

Residuo peligroso: se refiere a un desecho considerado peligroso por tener propiedades intrínsecas que presentan riesgos a la salud. Las propiedades peligrosas son toxicidad, inflamabilidad, reactividad química, corrosividad, explosividad, radioactividad o de cualquier otra naturaleza que provoque daño a la salud humana y al medio ambiente, (Joa, 2009).

Termodinámica: constituye una de las ramas de la química física de más utilidad. Proporciona relaciones exactas entre la energía y las propiedades de los sistemas sin preocuparse sobre la información referente a las moléculas o a los mecanismos de los procesos. La termodinámica se aplica a los sistemas en equilibrio y se interesa solo por los estados inicial y final de los procesos, sin tener en cuenta el tiempo (Matos, R. 1986).

Termoquímica: su fin es determinar las cantidades de energía desprendidas o absorbidas como **Calor** durante una transformación, así como desarrollar métodos de cálculo de dichos movimientos de calor sin necesidad de recurrir a la experimentación. Las cantidades de calor producidas al quemarse los combustibles o el valor calorífico de los alimentos son ejemplos muy conocidos de datos termoquímicos (www.clasesdeapoyo.com).

Funciones de estado: Variables que tienen valores definidos para cada estado de un sistema, sin depender de los procesos intermedios por los que haya pasado, solo dependen de los estados inicial y final del sistema (www.clasesdeapoyo.com).

Sistema: Definimos sistema como la porción delimitada del mundo físico (y especificado) que contiene cantidades definidas de sustancia que se consideran bajo estudio (www.clasesdeapoyo.com).

Entropía (S): Es una función de estado que estudia el desorden de los sistemas o dicho de otra forma, la energía degradada, es decir, la energía que no puede transformarse (www.clasesdeapoyo.com).

Energía Libre (G): Es una función de estado que mide la tendencia de un sistema a evolucionar libremente o expresado de otra forma, la variación de energía que un sistema está dispuesto a intercambiar (www.clasesdeapoyo.com).

Ley de Kirchhoff: Se refiere al efecto de la temperatura sobre el calor de reacción. El calor de reacción es la diferencia entre la suma de entalpías de los reactivos y de los productos de la reacción, pero como unos y otros difieren

en el color que absorben al variar de temperatura, por ser distinta su capacidad calorífica, el calor de reacción varía con la temperatura. Si la capacidad calorífica de los reactivos es mayor que la de los productos, el calor de reacción será mayor a temperatura más elevada y, a la inversa, si es mayor la de los productos, el calor de reacción disminuirá al elevar la temperatura. La ley de Kirchhoff dice que: la variación de la cantidad de calor producida en una reacción química, por cada grado que se eleva la temperatura, es igual a la diferencia entre la suma de las capacidades caloríficas molares de los reactivos y de los productos de la reacción (www.clasesdeapoyo.com).

Capacidad calorífica: (Cp): es la cantidad de calor requerido para elevar en un grado Celsius la temperatura de una cantidad dada de la sustancia. Se expresa en J/K. La capacidad calorífica de 1 mol de una sustancia se denomina **capacidad calorífica molar** y se expresa en J/mol*K (www.clasesdeapoyo.com).

1.2 Evolución histórica del proceso de elaboración de aceros.

Aunque no se tienen datos precisos de la fecha en la que se descubrió la técnica de fundir mineral de hierro para producir un metal susceptible de ser utilizado, los primeros utensilios de este metal descubiertos por los arqueólogos en Egipto datan del año 3 000 a.c. La China antigua bajo la dinastía Han, entre el 202 a.c. y el 220 d.c., creó acero al derretir hierro forjado junto con hierro fundido, obteniendo así el mejor producto de carbón intermedio, el acero, en torno al siglo I a.c. Junto con sus métodos originales de forjar acero, los chinos también adoptaron los métodos de producción para la creación de acero Wootz, producido en India y en Sri Lanka desde aproximadamente el año 300 a.C. (Joa, 2009).

El hierro para uso industrial fue descubierto hacia el año 1 500 a.c., en Medzamor, cerca de Ereván, capital de Armenia. La tecnología del hierro se mantuvo mucho tiempo en secreto, difundándose extensamente hacia el año 1 200 a.c. Los artesanos del hierro aprendieron a fabricar acero calentando

hierro forjado y carbón vegetal en recipientes de arcilla durante varios días, con lo que el hierro absorbía suficiente carbono para convertirse en acero auténtico. Las características conferidas por la templabilidad no consta que fueran conocidas hasta la Edad Media, y hasta el año 1740 no se produjo lo que hoy día se denomina acero. Los métodos antiguos para la fabricación del acero consistían en obtener hierro en el horno, con carbón vegetal y tiro de aire.

Luego fue Benjamín Huntsman el que desarrolló un procedimiento para fundir hierro forjado con carbono, obteniendo de esta forma el primer acero conocido. El proceso de refinado del arrabio mediante chorros de aire se debe al inventor británico Henry Bessemer, que en 1855 desarrolló el horno o convertidor que lleva su nombre. Esto hizo posible la fabricación de acero en grandes cantidades, pero su procedimiento ha caído en desuso, porque solo podía utilizar hierro que contuviese fósforo y azufre en pequeñas proporciones. En 1857, William Siemens ideó otro procedimiento de fabricación industrial del acero, que es el que ha perdurado hasta la actualidad: descarbonación de la fundición de hierro dulce y óxido de hierro. Siemens había experimentado en 1878 con la electricidad para calentar los hornos de acero, pero fue el metalúrgico francés Paul Héroult, quien inició en 1902 la producción comercial del acero en hornos eléctricos, método que consistía en introducir en el horno chatarra de acero de composición conocida haciendo saltar un arco eléctrico entre la chatarra y unos grandes electrodos de carbono situados en el techo del horno (Joa, 2009).

Tras la segunda guerra mundial se iniciaron experimentos en varios países con oxígeno puro en lugar de aire para los procesos de refinado del acero. El éxito se logró en Austria en 1948, cuando una fábrica de acero situada cerca de la ciudad de Linz, Donawitz desarrolló el proceso del oxígeno básico. En 1950 se inventa el proceso de colada continua que se usa cuando se requiere producir perfiles laminados de acero de sección constante y en grandes cantidades (Lawrence, 2009).

Hornos artesanales de pequeño tamaño: utilizados hasta el siglo XIV d.c. Usados para producir aleaciones a partir del calentamiento de una masa de mineral de hierro y carbón vegetal (Lawrence, 2009).

Altos Hornos: utilizados posteriormente al siglo XIV d.c. Hornos de mayor tamaño donde el mineral de hierro de la parte superior se reduce a hierro metálico y absorbe más carbono como resultado de los gases que lo atraviesan. Se obtiene arrabio, el cual se refina para fabricar acero (Lawrence, 2009).

Hornos Bessemer: Se comenzó a utilizar en el año 1855. Emplea un horno de gran altura en forma de pera, que podía inclinarse en sentido lateral para la carga y el vertido. Al hacer pasar grandes cantidades de aire a través del metal fundido, el oxígeno del aire se combinaba químicamente con las impurezas y las eliminaba. El oxígeno se combina con el carbono y otros elementos no deseados e inicia una reacción de agitación que quema con rapidez las impurezas del arrabio y lo transforma en acero (Lawrence, 2009).

Hornos de Crisol Abierto: Su utilización comenzó en 1950. Funcionan a altas temperaturas gracias al precalentado regenerativo del combustible gaseoso y el aire empleados para la combustión. En el precalentado regenerativo los gases que escapan del horno se hacen pasar por una serie de cámaras llenas de ladrillos, a los que ceden la mayor parte de su calor (Lawrence, 2009).

Hornos de Arco Eléctrico: Se comenzaron a utilizar desde 1902. En algunos hornos el calor para fundir y refinar el acero procede de la electricidad y no de la combustión de gas. Como las condiciones de refinado de estos hornos se pueden regular más estrictamente que las de los hornos de crisol abierto o los hornos básicos de oxígeno, los hornos eléctricos son sobre todo útiles para producir acero inoxidable y aceros aleados que deben ser fabricados según unas especificaciones muy exigentes. El refinado se produce en una cámara hermética, donde la temperatura y otras condiciones se controlan de forma rigurosa mediante dispositivos automáticos. En las primeras fases de este proceso de refinado se inyecta oxígeno de alta pureza a través de una lanza,

lo que aumenta la temperatura del horno y disminuye el tiempo necesario para producir el acero. La cantidad de oxígeno que entra en el horno puede regularse con precisión en todo momento, lo que evita reacciones de oxidación no deseadas (Lawrence, 2009).

1.3 Proceso de elaboración de aceros en Hornos de Arco Eléctrico.

El presente acápite se tomó de Enríquez, et al, (2009).

La fabricación del acero en horno eléctrico se basa en la fusión de la chatarra por medio de una corriente eléctrica, y al afino posterior del baño fundido. El horno eléctrico consiste en un gran recipiente cilíndrico de chapa gruesa (15 a 30 mm de espesor) forrado de material refractario que forma la solera y alberga el baño de acero líquido y escoria. El resto del horno está formado por paneles refrigerados por agua. La bóveda es desplazable para permitir la carga de la chatarra a través de unas cestas adecuadas. El proceso de fabricación se divide básicamente en los siguientes procesos:

Fase de fusión: Una vez introducida la chatarra en el horno y los agentes reactivos y escorificantes (principalmente cal) se desplaza la bóveda hasta cerrar el horno y se bajan los electrodos hasta la distancia apropiada, haciéndose saltar el arco hasta fundir completamente los materiales cargados. El proceso se repite hasta completar la capacidad del horno, constituyendo este acero una colada.

Fase de afino: El afino se lleva a cabo en dos etapas. La primera en el propio horno y la segunda en un horno cuchara. En el primer afino se analiza la composición del baño fundido y se procede a la eliminación de impurezas y elementos indeseables (silicio, manganeso, fósforo, etc.) y realizar un primer ajuste de la composición química por medio de la adición de ferroaleaciones que contienen los elementos necesarios (cromo, níquel, molibdeno, vanadio o titanio). El acero obtenido se vacía en una cuchara de colada, revestida de material refractario, que hace la función de cuba de un segundo horno de afino en el que termina de ajustarse la composición del acero y de dársele la temperatura adecuada para la siguiente fase en el proceso de fabricación.

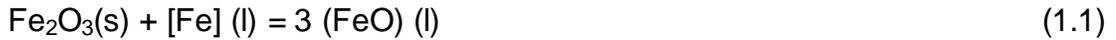
La colada continua: Finalizado el afino, la cuchara de colada se lleva hasta la artesa receptora de la colada continua donde vacía su contenido en una artesa receptora dispuesta al efecto. La colada continua es un procedimiento siderúrgico en el que el acero se vierte directamente en un molde de fondo desplazable, cuya sección transversal tiene la forma geométrica del semiproducto que se desea fabricar; en este caso la palanquilla. La artesa receptora tiene un orificio de fondo, o buza, por el que distribuye el acero líquido en varias líneas de colada, cada una de las cuales disponen de su lingotera o molde, generalmente de cobre y paredes huecas para permitir su refrigeración con agua, que sirve para dar forma al producto. Durante el proceso la lingotera se mueve alternativamente hacia arriba y hacia abajo, con el fin de despegar la costra sólida que se va formando durante el enfriamiento. Posteriormente se aplica un sistema de enfriamiento controlado por medio de duchas de agua fría primero, y al aire después, cortándose el semiproducto en las longitudes deseadas mediante sopletes que se desplazan durante el corte. En todo momento el semiproducto se encuentra en movimiento continuo gracias a los rodillos de arrastre dispuestos a lo largo de todo el sistema.

Finalmente, se identifican todas las palanquillas con el número de referencia de la colada a la que pertenecen, como parte del sistema implantado para determinar la trazabilidad del producto, vigilándose la cuadratura de su sección, la sanidad interna, la ausencia de defectos externos y la longitud obtenida.

1.4 Termodinámica de las posibles reacciones en el baño metálico.

Los óxidos metálicos estables en condiciones normales, al ser expuestos a elevadas temperaturas, pueden experimentar transformaciones tales como: disociación o reacción con otros elementos metálicos o no metálicos. La extensión con la que transcurren estos procesos, así como su espontaneidad, pueden ser examinadas mediante el análisis termodinámico de las reacciones químicas que intervienen (Ramírez, 2009).

El mecanismo de oxidación establecido, cuando se emplea mineral de hierro en calidad de oxidante de los aceros, se ilustra en la figura 1. En la primera etapa, los óxidos superiores de hierro contenidos en el mineral de hierro, se difunden hacia la interfase metal-escoria, donde se reducen hasta óxido de hierro (II) por la interacción con el hierro líquido, según la siguiente ecuación:



Donde:

[...] y (...): Representan al elemento y su óxido contenidos en el baño metálico y en la escoria, respectivamente.

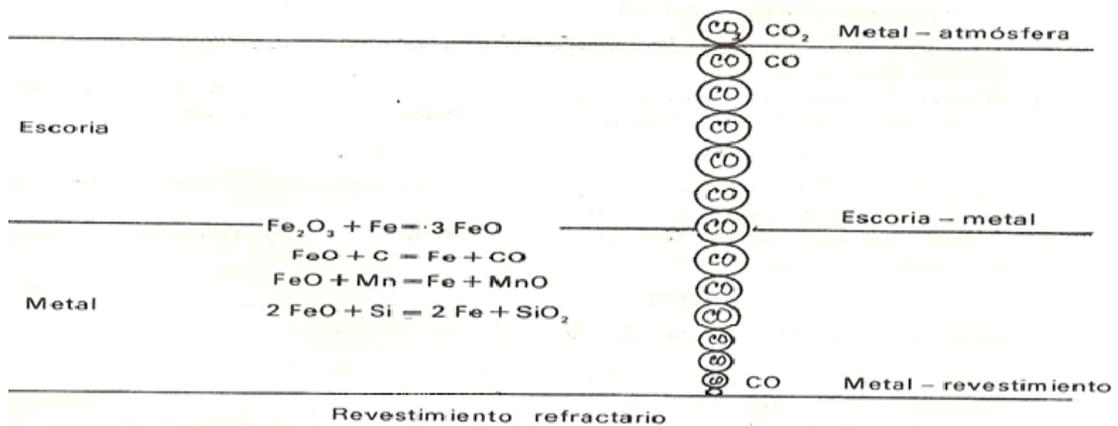
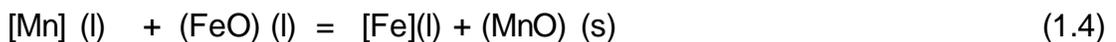


Figura 1. Mecanismo de oxidación con la utilización de los minerales de hierro. (Smirnov, 1984).

La segunda etapa, está representada por la oxidación del carbono y otras impurezas como silicio y manganeso, presentes en el baño metálico, con el óxido de hierro (II):



Se consideran también impurezas en el baño metálico, el azufre y el fósforo. La oxidación efectiva de estas impurezas, no depende solamente de la presencia de óxido de hierro (II), es preciso además temperaturas adecuadas

y buena interacción con el óxido de calcio (alta basicidad) para garantizar el paso desde el baño metálico hasta la escoria (Smirnov, 1984; Rodríguez, 1989).

Por último, la formación de la burbuja de monóxido de carbono, su ascenso y eliminación en la superficie del metal y el paso de los óxidos de las impurezas a la escoria, constituyen la tercera etapa del mecanismo de oxidación con el empleo de minerales de hierro como oxidantes (Ramírez, 2009).

A partir del análisis de las fuentes bibliográficas consultadas, es posible plantear que el óxido de hierro presente en el polvo generado durante la fusión en el horno de arco eléctrico de ACINOX, Las Tunas, al ser expuesto a elevadas temperaturas, experimentan transformaciones en las que se obtiene como uno de los productos de la descomposición, el óxido de hierro (III). La temperatura de descomposición de este óxido es 1350 °C (Vaniukov, 1981), lo que condiciona sus propiedades oxidantes a altas temperaturas. Esto indica, que si se utiliza el polvo para oxidar las impurezas del acero, es posible asumir un mecanismo para esta materia prima, similar al representado en la figura 1.

La temperatura al final de la fusión en los hornos de arco eléctrico, es decir, antes de la descarburización, oscila entre 1500 y 1600 °C, más usualmente entre 1560 y 1580 °C. Este es el intervalo adecuado para que en el proceso de descarburización, la oxidación del carbono contenido en el baño metálico se desarrolle en gran extensión (Rodríguez, 1989). Si unido a esto, se considera que el perfil de temperatura para los aceros al carbono oscila entre 1540 y 1620 °C, se puede evaluar termodinámicamente la ocurrencia de las reacciones en el baño metálico, en este intervalo de temperaturas según el mecanismo descrito.

1.5 Tendencias de la producción de acero en Cuba

El Ministerio de la Industria Sideromecánica (SIME) es el encargado de dirigir, ejecutar y controlar la política del Gobierno y el Estado cubanos en cuanto a las actividades de las industrias Siderúrgica, Mecánica y del Reciclaje. Desde su fundación (1974), el SIME ha tenido una línea vertical de desarrollo gracias

a un plan inversionista bien estructurado dirigido hacia la producción de: equipos automotores, ferroviarios, maquinaria agrícola, siderurgia, equipos para la construcción, máquinas herramientas, equipos médicos y muebles clínicos, suministros para la industria hotelera, entre otros. Actualmente este Ministerio cuenta con: 12 Grupos Industriales, 218 Empresas, siete Centros de Investigación y Desarrollo (I+D), cuatro Empresas Mixtas, cinco Asociaciones Económicas en Cuba y nueve Organizaciones en el exterior (Lawrence, 2009).

Dentro de los Grupos Industriales de este Ministerio, se encuentra el Grupo ACINOX, que surge a comienzo de la década de 1990, con el objetivo de fomentar las exportaciones de las producciones de la industria siderúrgica nacional y garantizar los mercados para la compra de sus principales materias primas, materiales, equipos, piezas de repuesto y otros insumos. En nuestro país además de ACINOX, Las Tunas se encuentra Antillana de Aceros en La Habana.

Antillana de Acero (La Habana)

Antillana de Acero fue la última de las tres fábricas que se instalaron en el poblado del Cotorro en la década de 1949-1959. Nació como propiedad privada de capitalistas nacionales, asesorados por técnicos norteamericanos. Un año después, en 1960, la Revolución nacionalizó las grandes empresas y a la industria del Cotorro, se le nombra: Empresa Siderúrgica José Martí. A partir del 2003, y con el objetivo de disminuir el costo de producción del acero y ser más competitivos en el mercado, la gran empresa fue objeto de una reestructuración que la llevó a multiplicarse en seis empresas con un Comité de Coordinación, subordinados todos al Grupo Metalúrgico ACINOX, perteneciente al Ministerio de la Industria Sideromecánica. Una de esas seis empresas es la Antillana de Acero (Empresa Siderúrgica José Martí), conformada por las unidades básicas de Fundición y Laminación. En la primera, se obtiene el acero a partir de chatarra, siendo la palanquilla de Aceros al Carbono su producto final, y en la segunda se producen perfiles laminados a partir de la palanquilla, siendo el producto final barras corrugadas,

redondas lisas, cuadradas, planchuelas, angulares, alambrón. Ha sido modernizada en varias ocasiones, la más reciente con la instalación de un moderno Horno de Arco Eléctrico que permitirá duplicar la capacidad de producción del metal líquido para obtener palanquillas y perfiles laminados. Posee hasta un nivel dos de automatización en algunos agregados (como la última inversión antes señalada) pero mayormente hasta un nivel uno (Lawrence, 2009).

ACINOX (Las Tunas)

Fundada en 1992 bajo la asesoría de la firma italiana DANIELI spa. Su producción básica es palanquillas y planchones. Está diseñada para producir más de 150 000 toneladas tanto de Acero al Carbono como Inoxidable constituye el eslabón más fuerte de la cadena de desarrollo siderúrgico en el país, vinculado con el uso del níquel cubano, considerando que se posee aproximadamente la tercera parte de las reservas mundiales de este recurso. Posee dos instalaciones básicas: la mini acería constituida por varios agregados con un alto nivel de automatización, prácticamente todo el proceso es controlado por autómatas programables y un laminador, que se encarga de obtener las barras corrugadas y lisas a partir de semiproductos entregados por la mini acería (Lawrence, 2009).

1.6. Residuales y emisiones de gases en la producción de aceros.

El siguiente acápite fue tomado de Enríquez, et al, (2000).

Durante el proceso de fusión y afino se forman tres fases:

Fase líquida: formada por el acero fundido.

Fase sólida: formada por la escoria (negra procedente de fusión y blanca procedente del afino).

Fase gaseosa: formada por los gases de fusión y las partículas finas arrastradas por este (polvo de horno de arco eléctrico).

Los residuos generados como consecuencia del proceso productivo son los siguientes:

Gases: generados como consecuencia de los procesos de fusión y afino. Los gases una vez depurados son emitidos a la atmósfera, mientras que las partículas retenidas en los sistemas de filtración por vía seca, conocidas como polvo de horno de arco eléctrico, son almacenadas para su posterior gestión.

Sólidos: entre los que se pueden distinguir las escorias, los refractarios procedentes de la rotura del refractario propiamente dicho o de la reconstrucción y reparación del horno y los electrodos como consecuencia de la degradación o rotura de los mismos.

Tabla 1.1 Residuos y cantidad generada de éstos por cada tonelada de acero. Fuente: Aurrecoechea, 1995.

Residuos	Cantidad, kg
Escoria negra	110 – 150
Escoria blanca	20 – 30
Polvo de horno de arco eléctrico	15 – 25
Refractarios	4 – 10
Electrodos	1,3 - 2
Total	150,3 - 217

1.6.1 Polvo de Horno de Arco Eléctrico.

El aumento de la producción de acero por vía en hornos de arco eléctrico, la tendencia a revestir las chapas de acero con cinc para prevenir su corrosión, aumentando así la proporción de chatarra galvanizada a disponer en el futuro, más las exigencias ambientales crecientes, son factores que permiten prever que el reciclado de los polvos de hornos de arco eléctricos seguirá creciendo, más allá de la coyuntura actual. Las alternativas disponibles son variadas pero tienen un costo. La colaboración entre las industrias del cinc y del acero, los desarrolladores de tecnología y los proveedores de equipamiento pueden

aliviar la carga y aportar soluciones sustentables con beneficio para las empresas y la comunidad (Madías, 2009).

Los hornos eléctricos de arco generan gases de escape, que al salir del horno, arrastran numerosas partículas finas. Estas partículas, denominadas usualmente polvos de horno de arco eléctrico, están compuestas por elementos provenientes del acero, de la escoria y de la carga, incluyendo hierro, cinc y metales pesados como el plomo y el cadmio, que se volatilizan durante el proceso. La presencia de estos metales implica que el polvo se clasifique como residuo peligroso. La EPA, Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, lo hizo así en 1980 y diversos países y regiones se sumaron posteriormente. La cantidad de partículas generada varía de planta a planta, pero se estima un mínimo de 15 kg/t y un máximo de 25 kg/t (Madías, 2009).

Estos polvo, que antes se arrojaba a la atmósfera a través de las chimeneas, perjudicando el ambiente laboral y geográfico, ahora se recuperan en las casas de humos. Una vez recuperados surge el interrogante de qué hacer con ellos. Inicialmente, los polvos se depositaron en terrenos propios o en depósitos de terceros. Luego surgió la posibilidad de reciclarlos externamente, a partir del aprovechamiento de su contenido de óxido de cinc.

El reciclado interno también ha sido motivo de desarrollos. Es más atractivo en las plantas que producen aceros inoxidables donde se recuperan cromo y níquel.

El polvo de acería recogido en los sistemas de depuración por vía seca entraña un problema significativo en la gestión ambiental de la empresa, ya que los costes derivados de su captación y gestión repercuten en el coste final de los productos.

A continuación se muestran algunas de las alternativas para el uso y manejo del polvo de horno de arco eléctrico.

Tabla 1.2 Alternativas actuales para el uso del polvo de horno de arco eléctrico. Fuente: Madías, 2009.

Alternativa	Variantes	Localización actual	Comentarios
Depósito	Sin tratamiento.	En siderurgia; en terceros.	La legislación ambiental tiende a prohibirlo.
	Con tratamiento de insolubilización de metales pesados.	En siderurgia; en terceros.	Legalmente se trata como depósito de sustancia no peligrosa. Tecnología Super Detox y otras.
Reciclado	En el mismo horno eléctrico de arco.	En siderurgia.	Para subir el porcentaje de cinc y venderlo a productores.
	Para la obtención de óxido de cinc.	En terceros independientes o productores de cinc u óxido de cinc.	Compite con la minería del cinc. Waelz es el proceso dominante, pero hay otros (Mitsui Furnace, Flame Reactor, proceso electro-térmico, Scan Arc).
	Para la obtención de arrabio y óxido de cinc.	En empresa de reciclados perteneciente a un grupo siderúrgico.	Proceso PRIMUS.

En la tabla 1.2 se observa que el mundo avanza en el tratamiento del polvo de horno de arco eléctrico, ya sea en la propia siderurgia o terceros dedicados al tratamiento de este residual, utilizándolo para la extracción de cinc principalmente.

1.7 Antecedentes y estado actual del tratamiento del polvo generado en los hornos de arco eléctrico durante la producción de aceros.

En este acápite se presentan las distintas alternativas que se utilizan a nivel industrial para el manejo del polvo de horno de arco eléctrico, con el objetivo de justificar el empleo que se le desea dar en este proyecto de diploma, pues se conoce que no existe tecnología alguna que emplee el polvo de horno de arco eléctrico como oxidante durante la fusión de la chatarra para la producción de aceros.

Internacionalmente los polvos generados en los hornos de arco eléctrico de las distintas acerías, han sido ampliamente estudiados por varias firmas

productoras de aceros y de la industria extractiva, ya que en estos polvos están presentes varios elementos metálicos en contenidos que son explotables y aprovechables económicamente o que pueden ser sometidos a procesos de concentración empleando las diferentes métodos conocidos que permiten su utilización como materias primas de estos, posibilitando así su empleo para la obtención de una amplia gama de productos a partir de ellos y su posterior uso como materias primas en las propias acerías así como para la recuperación de alguno de los elementos útiles que estos polvos contienen, entre los que se destacan el cinc, plomo, cadmio, hierro, manganeso, entre otros, para lo cual en la actualidad se han desarrollado una diversidad de tecnologías en diferentes países que permiten su reutilización y con ello disminuir la carga contaminante al medio ambiente y a su vez mejorar los costos de operación de la acerías en todo el mundo.

De acuerdo a lo publicado hasta el momento, países como Estados Unidos, Gran Bretaña, Brasil, Suecia, Dinamarca, Noruega, Japón, Taiwán, Alemania, Italia, Francia y México, han desarrollado estudios en el sentido de emplear este polvo para la producción de concentrados de hierro que se recirculan a la propia producción de aceros y la otra tendencia es a la concentración y extracción de los elementos útiles que los mismos contienen. En ningún caso hemos visto su empleo como oxidante en el proceso de producción de aceros (Madías, 2009).

En la tabla 1.3 se muestran los procesos que se llevan a cabo en estos países utilizando el polvo de horno de arco eléctrico.

Tabla 1.3. Principales características de algunos de los países que reciclan polvo de horno eléctrico. Fuente: Madías, 2009.

País	Proceso	Capacidad, (t/año), polvo	Plantas
Luxemburgo	Primus	60 000	Differdange
Gran Bretaña	Carbofer	-	Kent

Alemania	Waelz	42 000	Freiberg
Dinamarca	Inyección en HAE	-	Frederiksvaer
Noruega	Scan Arc	40 000	Hoyanger
Taiwán	Inyección en HAE	-	Taichung Hsien
Japón	Waelz	35 000	Himeji
Estados Unidos	Flame Reactor	30 000	Beaumont, TX
España	Waelz	-	Erandio
Estados Unidos	Waelz	100 000	Rockwood
Japón	Mitsui Furnace	60 000	Ohumorota
Italia	Waelz	100 000	Pontenossa
Japón	Electrothermic	50 000	Onahama
México	Waelz	-	San Nicolás

Los procesos que se llevan a cabo con el polvo de horno de arco eléctrico se explican a continuación (Madías, 2009).

Proceso Primus: Consta de un horno de soleras múltiples y de un horno eléctrico de arco. Se diferencia de los otros procesos mencionados, en que además del óxido de cinc se obtiene arrabio, recuperando así las unidades de hierro contenidas en el polvo (y otros materiales que se reciclan por este proceso). El horno de soleras múltiples utiliza como reductor y principal fuente de energía, finos de carbón. Produce óxido de cinc concentrado al 95 % (Madías, 2009).

Carbofer: desarrollado en la planta inglesa de ASW Steel Sheerness utilizado desde 1999 por Heckett MultiServ e instalado por Stein, para la inyección de laminilla aceitosa y polvos del horno eléctrico en el mismo horno. Ambos se mezclan con aditivos, se transportan mediante un sistema neumático y se inyectan mediante una lanza refrigerada por agua, a través de la puerta de trabajo del horno eléctrico. No se han verificado efectos negativos sobre la calidad del metal y hay evidencias de un aumento en el rendimiento metálico (Madías, 2009).

Waelz: Este proceso se define como la volatilización de metales no ferrosos como Zn, Pb, Cd, a partir de una mezcla de óxidos sólidos, por medio de la reducción con coquecillo en un horno rotativo, sin generación de escoria líquida. La tecnología Waelz fue desarrollada en Alemania por Krupp. Se introdujo originalmente para el enriquecimiento del mineral de cinc de baja ley. La primera planta arrancó en 1925. En la década del 40 se la adoptó para el reprocesamiento de residuos de lixiviado neutro de los hornos de obtención de cinc. Finalmente, en la década del 70 comenzó a aplicarse para el tratamiento de los polvos de horno eléctrico de arco (Madías, 2009).

Inyección en Horno de Arco Eléctrico: Este proceso se ha realizado mediante la inyección neumática directa del polvo sobre el acero líquido. Un ejemplo actual de este caso es la planta de Edelstahlwerke Südwestfalen, del grupo Swiss Steel, en Siegen, Alemania, que posee un horno eléctrico de arco de 120 t y produce aceros para construcciones mecánicas e inoxidable. El polvo es transportado neumáticamente a la lanza de inyección, montada en un manipulador de lanza. La salida de la lanza se posiciona preferentemente sobre la interface escoria-acero. Se recicla todo el polvo que se produce (1,5 t/colada), comenzando con la inyección cuando está fundida la chatarra correspondiente a la primera colada del día. Mediante la inyección del polvo, aumentan los tenores de Zn y Pb en el nuevo polvo generado. Otro efecto ecológico y económico es una reducción en la cantidad de polvos que se envían a procesadores externos para la recuperación de Zn y Pb. Esta

reducción en la cantidad de polvos es el beneficio económico más importante para los aceros de construcción mecánica (Madías, 2009).

Flame Reactor: Este proceso se lleva a cabo en un horno del mismo nombre, desarrollado por Horsehead Resource Development e instalado en la planta Gerdau Ameri Steel Beaumont, en Texas, Estados Unidos. Es una variante de los procesos de flash smelting, bien conocidos en la metalurgia primaria de metales no ferrosos. La carga debe tener un máximo del 5 % de humedad y una granulometría por debajo de 200 mallas. El reactor, enfriado por agua, procesa el polvo con gases reductores a más de 2 000 °C. Estos gases se producen por combustión de hidrocarburos sólidos o gaseosos en aire o con oxígeno. Los materiales reaccionan rápidamente. Se produce la reducción y evaporación del cinc y otros metales pesados. La escoria a 1600 °C se funde y se separa solidificándose como un vidrio, no lixiviable. Se obtiene un residuo rico en óxidos de metales pesados y en algunos casos, una aleación metálica. Los metales volátiles se evaporan y van a la casa de humos, donde son capturados por los filtros (Madías, 2009).

Mitsul Furnace: Se trata de un horno de cuba, diseñado inicialmente para tratar un residuo rico en cinc obtenido en hornos de retorta vertical. Estos hornos fueron dejados de lado en 1985 y se comenzó a procesar polvos de horno eléctrico de las siderúrgicas cercanas en uno de los cuatro Mitsul Furnace (MF) existentes. El proceso consiste en la fabricación de briquetas autorreductoras, a partir de una mezcla típica de 60 000 t/año de polvos de horno eléctrico, 25 000 t/año de otros residuos que contienen Zn y 25 000 t de cenizas volantes secundarias. Se adiciona también carbón como agente reductor y arena; se utiliza un licor de sulfuros como aglomerante. Se muelen estos materiales para obtener un tamaño de partícula uniforme y luego se hacen las briquetas. Las briquetas se cargan en el horno de cuba MF. El cinc se reduce, vaporiza y oxida nuevamente siendo recuperado en los filtros del gas de escape. De la parte inferior del horno salen la escoria y la mata, que se separan por gravedad. La escoria se granula en agua para su uso en

cementeras. Se sopla aire caliente a través de toberas. Las briquetas se cargan por la parte superior a través de una cinta. Se secan, se precalientan y luego entran en la zona de reducción, fusión y vaporización. Luego de recuperarlo en los filtros, el óxido es lavado para la eliminación de los haluros (Madías, 2009).

Proceso Electrothermic: Este proceso, que se aplica en la planta de Toho Zinc en Japón, tiene como primera etapa la carga del polvo en un horno rotativo, donde es sometido durante 4 horas a 1 250-1 270 °C para eliminar Pb. En los filtros bolsa del sistema de tratamiento de gases, queda un óxido de cinc con el 29 al 34 % de Zn. Este material se tritura y se lava; se suma con otros reciclados y se produce un pélet con el 12 % de humedad. Se realiza un sinterizado para la eliminación de los cloruros y el plomo remanente. El sinter obtenido, junto con coque, se cargan por la parte superior en un horno electrotérmico, donde se someten a temperaturas entre 1 100 y 1 300 °C. El Zn se reduce, vaporiza y va a cámaras de combustión donde se oxida. Se recupera en los filtros del sistema de gases de escape (Madías, 2009).

En nuestro país, hasta la fecha, no se tiene referencia alguna de que el polvo de horno de arco eléctrico cubano haya sido estudiado por investigadores foráneos de modo independiente ni conjunta con algún cubano, en este sentido el único desecho de las acerías cubanas estudiado hasta la fecha del cual tenemos su publicación ha sido la escoria del Horno de Arco Eléctrico de la Empresa Antillana de Aceros ubicada en La Habana, el cual fue realizado por Orieta, Indira y Nelson de las universidades de Sao Paulo, Brasil y la ISPJAE, Cuba.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

- Se realizó una búsqueda bibliográfica acerca del objeto de estudio que permitió conocer que no existe país u organización alguna que se halla dirigido a la utilización del polvo de horno de arco eléctrico como oxidante en la producción de aceros, en especial al carbono, por lo que significa la novedad de la realización de este proyecto de diploma.

- Se conoció que en el mundo se genera entre 15 y 25 kg/t de polvo de horno eléctrico durante el proceso de fusión de la chatarra así como las tecnologías usadas para su tratamiento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describen los principales materiales y métodos utilizados en el desarrollo de la investigación. El material que se investiga (polvo generado en el horno de arco eléctrico de la empresa ACINOX-Las Tunas, puede ser empleado como oxidante en la producción de aceros al carbono, para esto se necesita conocer su composición química. Además se plantea una metodología de cálculo para conocer la posibilidad de este empleo termodinámicamente.

2.1 Toma y selección de la muestra de polvo generado en los hornos de arco eléctrico de ACINOX–Las Tunas.

La muestra se tomó de modo puntual en la descarga del transportador sinfín de la planta depuradora de gases, truncando totalmente el flujo cada 5 minutos durante todo el tiempo de evacuación del polvo transportado por los sinfines que están acoplados al sistema de evacuación de esta (figura 2.1), permitiendo así la formación de una muestra compósito de aproximadamente 5 kg. Este proceso se efectuó por tres días consecutivos en el horario comprendido entre las ocho y nueve de la noche correspondiente al horario pico y planta parada, sometiendo cada una de las muestras a homogenización y cuarteo por el método de cono y anillo (Figura 2.2) a partir de lo cual obtuvimos una muestra representativa para el análisis químico.



Figura 2.1. Planta de depuración de gases.

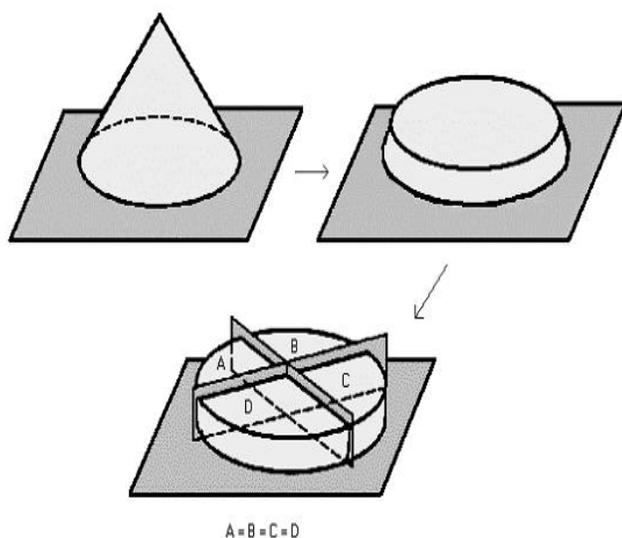


Figura 2.2 Método del cono y anillo

Aparatos, utensilios y medios de medición.

- Balanza Analítica.
- Cuchillos, espátulas, palas, cucharas, paños y cuarteadores, según se requiera.

Este procedimiento se realizó tres veces como muestra la figura 2.2 para una mejor homogenización del polvo generado por los hornos de arco eléctrico de ACINOX Las Tunas.

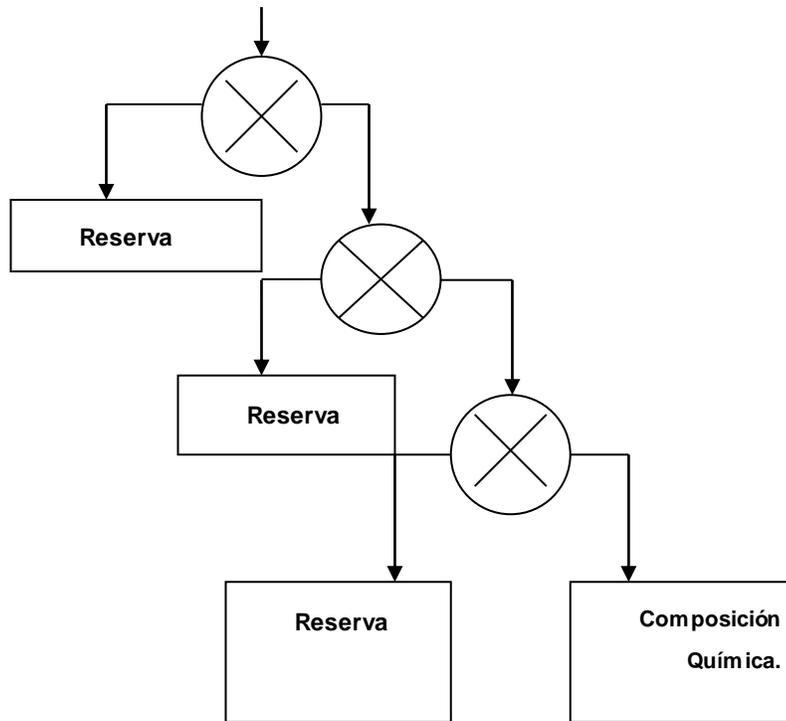


Figura 2.3 Esquema de homogeneización y cuarteo empleado.

2.2 Determinación de la composición química.

Esta se determinará por Fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo de marca Philips PW 2404, el cual se muestra en la figura 2.4.

El principio de funcionamiento del FRX consiste en hacer incidir un haz de rayos X con energía suficiente para excitar los diferentes elementos que componen la muestra. Los átomos excitados al pasar al estado normal emiten radiaciones X cuya longitud de onda va a ser característica de cada elemento, y la intensidad de su fluorescencia es proporcional al contenido de dicho elemento en la muestra. El espectrómetro es capaz de separar las diferentes longitudes de onda y determinar su intensidad. Mediante la resolución de un sistema de ecuaciones se calculan los contenidos de los diferentes elementos, a través de la correspondencia con una serie de muestras patrones con las que se calibra el equipo.



Figura 2.4 Equipo de fluorescencia de rayos X, Philips, PW 2404.

Aparatos, utensilios y medios de medición.

- Fluorescencia de Rayos X.
- Equipamiento común de laboratorio.

Selección y preparación de la muestra.

- Se toma una muestra compósito de cada turno de trabajo (12 h).
- Esta muestra compósito se homogeniza y cuartea hasta obtener un espécimen de análisis representativo.
- La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo.

Procedimiento

1. En estas instalaciones se someten al análisis en el fluorescencia de Rayos x.
2. Las muestras se colocan en el haz dentro de unos tubos capilares de paredes de vidrio fino o celofán. Alternativamente se puede mezclar la muestra con un cemento no cristalino adecuado y pulverizarla dándole una forma adecuada.
3. En este caso la fuente es un tubo de rayos X con filtros adecuados. Sin embargo la muestra pulverizada reemplaza el monocristal en su soporte.
4. En algunos casos el soporte de la muestra puede girar con el objetivo de la aleatoriedad en la orientación de los cristales. El diagrama de difracción

se obtiene entonces, mediante un barrido automático, de la misma manera que se obtiene un espectro de emisión o de adsorción.

5. Los instrumentos de este tipo suelen ofrecer la ventaja de presentar una elevada precisión en la medida de la intensidad, reducción automatizada de los datos y generación del informe.

A continuación mostramos el resultado de composición química promedio de las tres muestras obtenida al realizarle análisis químico al polvo generado en los hornos de arco eléctrico de ACINOX Las Tunas, el cual está formado por una mezcla de óxidos donde predominan los óxidos de hierro, calcio, manganeso, silicio, entre otros, los cuales se muestran en la Tabla 2.1.

2.3. Metodología de cálculo termodinámico.

En este acápite se realiza una metodología de cálculo termodinámico de la disociación de los óxidos que contiene el polvo y de la oxidación de los elementos que contiene el baño metálico, con el objetivo de conocer termodinámicamente la probabilidad de ocurrencia o no de las transformaciones físico químicas durante la fusión de los aceros al carbono al emplear el polvo de horno de arco eléctrico como oxidante. Los cálculos teóricos se realizan teniendo en cuenta las temperaturas reales de trabajo en el horno, desde 1 540 hasta 1 620 °C.

Se establece además la metodología de cálculo para establecer los modelos termodinámicos correspondientes a los procesos de disociación y oxidación.

2.3.1. Disociación del polvo de horno de arco eléctrico.

Reacciones que dan lugar a la descomposición de los óxidos:



$P_2O_5(s) \Leftrightarrow 2P(s) + 5/2O_2(g)$	2.5
$SO_3(s) \Leftrightarrow S(s) + 3/2O_2(g)$	2.6
$K_2O(s) \Leftrightarrow 2K(s) + 1/2O_2(g)$	2.7
$CaO(s) \Leftrightarrow Ca(s) + 1/2O_2(g)$	2.8
$Cr_2O_3(s) \Leftrightarrow 2Cr(s) + 3/2O_2(g)$	2.9
$MnO(s) \Leftrightarrow Mn(s) + O_2(g)$	2.10
$Fe_2O_3(s) \Leftrightarrow 2Fe(s) + 3/2O_2(g)$	2.11
$ZnO(s) \Leftrightarrow Zn(s) + 1/2O_2(g)$	2.12
$PbO(s) \Leftrightarrow Pb(s) + 1/2O_2(g)$	2.13

Cálculo del calor de reacción y entropía de las reacciones a 25 °C.

Según Matos, R. 1990, la entalpía de formación de una reacción química se calcula al tener en cuenta la primera ley de la termodinámica, y se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$\Delta H_R = \sum H(\text{productos}) - \sum H(\text{reaccionantes}) \quad 2.14$$

Donde:

H: entalpía de formación de cada elemento o compuesto a 25 °C de temperatura y 1 atm de presión, kJ/mol.

La entropía o desorden molecular de las reacciones sigue la misma metodología descrita anteriormente, definida por la siguiente ecuación:

$$\Delta S_R = \sum S(\text{productos}) - \sum S(\text{reaccionantes}) \quad 2.15$$

Donde:

S: entropía de cada elemento o compuesto a 25 °C de temperatura y 1 atm de presión, J/mol*K.

Nota: Los símbolos de suma en cada una de las ecuaciones descritas anteriormente, suponen que deben incluirse las entalpías totales, teniendo en cuenta los números de moléculas o átomos que intervienen en la reacción en análisis.

Cálculo de las entalpías y entropías de las reacciones a temperaturas reales de trabajo.

Para el cálculo del calor de reacción fue necesario acudir a la ecuación o ley de Kirchoff, la cual plantea lo siguiente (Matos, R. 1990):

$$\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298} = \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad 2.16$$

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad 2.17$$

Donde:

Cp: capacidad calorífica de la reacción, J/mol*K.

La capacidad calorífica se calcula según la expresión:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{productos}) - \sum C_p(\text{reaccionantes}) \quad 2.18$$

La capacidad calorífica tiene la siguiente forma

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$$

Al sustituir en la ecuación se tiene la siguiente expresión

$$\Delta H^{\circ}_T = \left(\Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T (\Delta a + T \cdot \Delta b + \Delta c \cdot T^2) dT \right) \quad 2.19$$

Al integrar la ecuación se obtiene

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \left[\Delta a \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \cdot \Delta c \cdot (T^3 - 298^3) \right] \quad 2.20$$

Para calcular la entropía de las reacciones se acudió al postulado de Plank, según Matos, R. 1990:

$$\Delta S^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_{298} = \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad 2.21$$

Al sustituir la capacidad calorífica:

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta a + T \cdot \Delta b + \Delta c \cdot T^2}{T} dT \quad 2.22$$

Al simplificar se obtiene:

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta c T \right) dT \quad 2.23$$

Al integrar la ecuación se obtiene

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \left[a \cdot \ln \frac{T}{298} + b \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \cdot c \cdot (T^2 - 298^2) \right] \quad 2.24$$

Cálculo de la variación de la energía libre de las reacciones de disociación.

Para el cálculo de la variación de energía libre de las reacciones se acudió a la ecuación enunciada por Gibbs Helmholtz, la cual se plantea como sigue (Matos, R. 1990):

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \cdot \Delta S^{\circ}_T \quad 2.25$$

Donde:

ΔH°_T : calor de reacción a temperatura real de trabajo, kJ/mol;

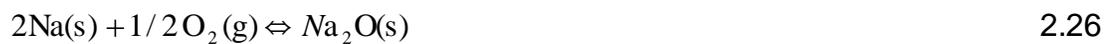
ΔS°_T : desorden molecular de las reacciones a temperaturas reales de trabajo, J/mol*K;

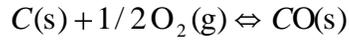
T : temperatura real de trabajo, K.

2.3.2. Oxidación de los elementos contenidos en el baño metálico.

La metodología de cálculo empleada para caracterizar termodinámicamente la oxidación sigue el mismo orden utilizado para la caracterización de la disociación de los óxidos realizado en el acápite anterior. En este caso de estudio es añadido el carbono presente en la carga como elemento a oxidar y será evaluado individualmente al tener en cuenta que esta reacción de oxidación es considerada por los que estudian los procesos de obtención del acero como la más importante durante la fusión.

Reacciones que dan lugar a la oxidación al emplear el oxígeno del polvo disociado:





2.39

2.3.3. Modelos termodinámicos.

Para obtener los modelos termodinámicos se traza la siguiente metodología de cálculo:

1. A partir de la reacción química determinar la constante de equilibrio (literalmente).
2. Por cualquiera de los métodos conocidos determinar el valor del potencial isobárico isotérmico de la reacción.
3. Obtener literalmente el valor de la constante de equilibrio a partir de la expresión integrada del potencial isobárico isotérmico.
4. Sustituir en la expresión obtenida la constante de equilibrio y obtener literalmente P del elemento.
5. Evaluar la expresión para las condiciones deseadas. Tabulación y graficado de los resultados obtenidos.

Paso 1

Para el caso de la disociación de los óxidos presentes en el polvo la constante de equilibrio se obtiene como sigue:



$$Ke = p(O) \quad 2.41$$

Para el caso de la oxidación de los elementos contenidos en el baño metálico la constante de equilibrio se obtiene como sigue:



$$Ke = \frac{1}{p(O)} \quad 2.43$$

Caso particular para la constante de equilibrio

Como caso particular encontramos la oxidación del carbono (ecuación 2.39):

la constante de equilibrio se expresa de la siguiente forma:

$$Ke = \frac{p(CO)}{p(O)} \quad 2.44$$

Paso 2

De acuerdo con la siguiente ecuación, determinar el valor del potencial isobárico isotérmico:

$$\Delta Gr = \Sigma \Delta G_p - \Sigma \Delta G_r \quad 2.45$$

Para el caso en estudio se obtiene a partir de la ecuación 2.45:

$$\Delta Gr = (\Delta G_{MeO} + \Delta G_O) - \Delta G_{MeO} \quad 2.46$$

Paso 3

$$\Delta Gr = -RT \ln Ke \quad 2.47$$

$$\ln Ke = -\frac{\Delta Gr}{RT} \quad 2.48$$

Al sustituir la ecuación 2.43 en la ecuación 2.48 se obtiene:

$$\ln P(O) = -\frac{\Delta Gr}{RT} \quad 2.49$$

$$P(O) = e^{-\frac{\Delta Gr}{RT}} \quad 2.50$$

Paso 4

Para ambos casos el intervalo de temperatura se encuentra entre 1 540 y 1 620 °C.

Paso 5

Con ayuda de Microsoft Excel se realizan los gráficos correspondientes a cada ecuación.

2.4. Composición racional del polvo generado en el horno de arco eléctrico de ACINOX-Las Tunas.

La realización del balance de masas persigue como objetivo general conocer la cantidad de oxígeno presente en el polvo al ser empleado como oxidante, así como el resto de los elementos que contiene, fundamentalmente el Fe como elemento principal y mayoritario en los aceros. El cálculo se realizará tomando 100 kg de polvo como masa total.

Las masas molares y atómicas se encuentran tabuladas en el anexo 5.

En la tabla 2.1 se muestra la ley de los compuestos en forma de óxidos contenidos en el polvo.

Tabla 2.1. Ley de los óxidos que contiene el polvo.

Óxidos	Contenido, %
Na ₂ O	3,3
MgO	2,7
Al ₂ O ₃	0,9
SiO ₂	5,4
P ₂ O ₅	0,4
SO ₃	3,2
K ₂ O	1,4
CaO	7,3
Cr ₂ O ₃	0,5

MnO	9,4
Fe ₂ O ₃	52,5
ZnO	5,6
PbO	2,3
Otros	5,7

Principales leyes y ecuaciones empleadas

Para la realización del cálculo de balance de masa y energía se utilizan principalmente las siguientes leyes:

- ❖ Ley de contenido.
- ❖ Ley de equivalencia másica.
- ❖ Ley de conservación de la masa.

Ley de contenido másico

La ley expresa que el porcentaje de los elementos o compuestos en un flujo másico es la fracción de los mismos en la masa que los contiene (flujo).

$$Ley_{(MeO)} = \frac{m_{(MeO)}}{m_{(MeO)}} \cdot 100\% \quad 2.51$$

Al despejar la masa del óxido del metal se obtiene:

$$m_{(MeO)} = \frac{Ley_{(MeO)} \cdot m_{(MP)}}{100\%} \quad 2.52$$

Análisis de unidades

$$m_{(MeO)} = \frac{\% \cdot kg}{\%} \quad 2.53$$

$$m_{(MeO)} = kg$$

Donde:

$Ley_{(MeO)}$: porcentaje del óxido del metal en la materia prima inicial, %;

$m_{(MeO)}$: masa del óxido de metal que se desea calcular, kg;

$m_{(MP)}$: masa de la materia prima inicial, kg.

Ley de equivalencia másica.

La ley de equivalencia másica se basa en la estequiometría, la cual se ocupa de la combinación de elementos y compuestos. Las relaciones que se obtienen de los coeficientes numéricos entre un elemento y un compuesto químico son los coeficientes estequiométricos que permiten calcular la cantidad de sustancia del elemento en relación con la del compuesto.

$$\frac{n_{(MeO)}}{n_{(Me)}} = \frac{a}{b}$$
$$a \cdot n_{(MeO)} = b \cdot n_{(Me)}$$
$$\frac{a \cdot m_{(MeO)}}{MM_{(MeO)}} = \frac{b \cdot m_{(Me)}}{MM_{(Me)}} \quad 2.54$$
$$m_{(Me)} = \frac{a \cdot m_{(MeO)} \cdot MM_{(Me)}}{b \cdot MM_{(MeO)}}$$

Ley de conservación de la masa.

Esta ley expresa que la materia no se crea ni se

$m(MeO) = m(Me) + m(O)$ destruye, solo se transforma.

$$m(O) = m(MeO) - m(Me) \quad 2.55$$

Análisis de unidades

$$m_{(O)} = kg + kg$$

$$m_{(O)} = kg$$

Donde:

$m(MeO)$: masa de óxido de metal, kg;

$m(\text{Me})$: masa del metal, kg;

$m(\text{O})$: masa del oxígeno en el óxido del metal, kg.

2.5. Parte experimental

Los experimentos realizados fueron exploratorios. El desarrollo y el éxito de toda investigación se basan fundamentalmente en la fiabilidad de los resultados, herramienta fundamental para su validación. De ahí que el objetivo de este capítulo sea describir los principales materiales a utilizar, los métodos y equipos empleados para la realización del trabajo experimental.

2.5.1. Materiales empleados

Los materiales que se han de utilizar son:

Chatarra:

Oxígeno:

Óxido de Calcio:

Polvo de horno de arco eléctrico:

Características de los materiales

Chatarra: constituye la materia prima principal en la obtención de aceros. Sus dimensiones máximas son de 500x500x800 mm. En dependencia de su composición química puede ser ligera, media y pesada.

Oxígeno: usado para intensificar la fusión en la producción de acero. Contiene un 99,5 % de pureza y lo integran además impurezas tales como el N, Ar, He, y otros.

Óxido de calcio: utilizado en la producción de aceros como fundente. Posee una pureza de hasta el 90 % y granulométricamente no excede los 25 mm.

Polvo de horno de arco eléctrico: generado durante la fusión de la chatarra en el horno de arco eléctrico, contenido principalmente por óxidos de hierro, manganeso, calcio, silicio, plomo y cinc. Granulométricamente se encuentra por debajo de 1 mm.

Equipos empleados en el experimento.

Horno de Arco Eléctrico

El H.A.E instalado en la planta de ACINOX-Las Tunas es de “UHP-Ultra High Power” (Ultra Alta Potencia) 40 MW.



Figura 2.5. Horno de Arco Eléctrico.

Características del H.A.E:

- Capacidad operativa 60 t.
- Diámetro de la cuba 5 100 mm.
- Diámetro de los electrodos 500 mm.
- Diámetro de la circunferencia de los electrodos 200 mm.
- Ángulo máximo de escoriación 15 °.
- Ángulo máximo del vertido del acero 35 °.
- Altura de la bóveda 350 mm.
- Altura de levantamiento de los electrodos 3 900 mm.
- Potencia máxima del transformador 40 MVA + 8 %.
- Presión de trabajo de circuito oleodinámico 70 +/- 2 bar.
- Corriente de los electrodos 40-45 kA.
- TAP del transformador 21.

Máquina de Inyección de carbón.

La máquina de inyección de carbón (Figura 2.6) se utilizó para la inyección del polvo en el horno de arco eléctrico. El polvo se alimenta por la tolva de carga sobre una criba a la cámara de presión (tanque contenedor), la que se cierra a prueba de escape bajo presión después de rellenar por una válvula de campana. Un distribuidor dispuesto en la parte inferior de la cámara de presión por un motor reductor alimentador de rueda celular, arrastra consigo el polvo en el codo de evacuación, donde será soplado por medio de aire comprimido a una tubería o manguera a la lanza de inyección.



Figura 2.6. Máquina de inyección de carbón.

2.5.2. Diseño de experimento.

El polvo de horno de arco eléctrico se tomó en la descarga del transportador sinfín en la planta de depuración de gases (Figura 2.1) y trasladado hasta el Taller de Aseguramiento (Figura 2.7), área donde se depositan las materias primas y aditivos para la producción de aceros al carbono. Después se trasladó con ayuda de la grúa de 100 t (figura 2.8) hasta el Taller de Elaboración y afino, para ser descargado en la máquina de inyección de carbono (Figura 2.6). Luego se inyectó al horno de arco eléctrico (Figura 2.5) después de haberse consumido entre 2,5 y 3,5 MWh.



Figura 2.7. Taller de aseguramiento.

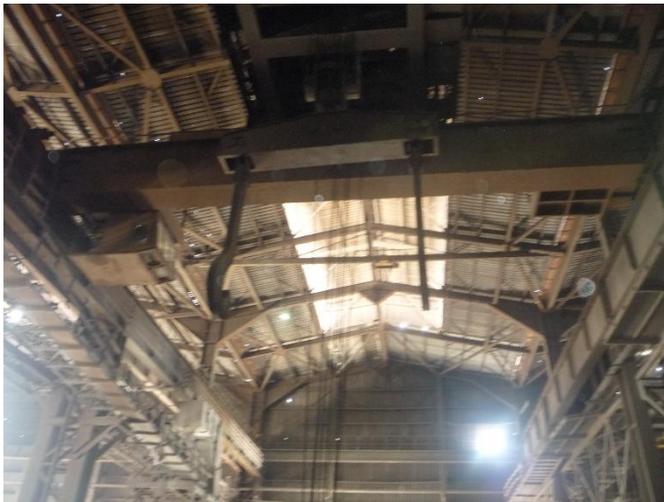


Figura 2.8. Grúa de 100 t.

2.5.3. Toma y selección de la muestra de polvo de horno de arco eléctrico

La muestra se tomó de modo puntual en la descarga del transportador sinfín de la planta depuradora de gases (figura 2.1) a las 18:00 horas del día, permitiendo así la formación de una muestra representativa, pues se tomó todo el polvo generado durante toda la jornada de producción correspondiente al día 10 de junio del año 2014.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

- Se determinaron las características físico-químicas del residuo objeto de estudio y el equipamiento empleado.
- Se trazó una metodología de cálculo para determinar el comportamiento termodinámico de la disociación del polvo y la oxidación de los elementos del acero líquido al emplear el polvo de horno de arco eléctrico.
- Se trazó una metodología de cálculo para determinar la composición racional del polvo.

3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

3.1. Introducción.

En este capítulo se discuten los resultados de la composición química y caracterización termodinámica del polvo de horno de arco eléctrico de la empresa ACINOX, Las Tunas, al ser empleado como oxidante en la producción de aceros al carbono. Se analizan los resultados de las pruebas experimentales realizadas en el horno de arco eléctrico al utilizar el polvo como oxidante.

3.2. Análisis de la composición química del polvo generado durante la fusión en el horno de arco eléctrico.

El objetivo que se persigue con el análisis de la composición química es justificar el empleo del polvo como oxidante en la producción de aceros al carbono, al tener en cuenta la cantidad de oxígeno que pueda presentar dicho polvo. A continuación se presentan en los siguientes acápites la composición química de este desecho. Se analizará en forma de óxidos y en forma de elementos, con el objetivo de justificar su empleo como oxidante y el aporte de los elementos metálicos que este residual contiene.

3.2.1 Análisis de la composición química del polvo en forma de óxidos.

La composición química del polvo generado en el horno de arco eléctrico durante la fusión de la chatarra en la empresa ACINOX, Las Tunas se muestra en la figura 3.1:

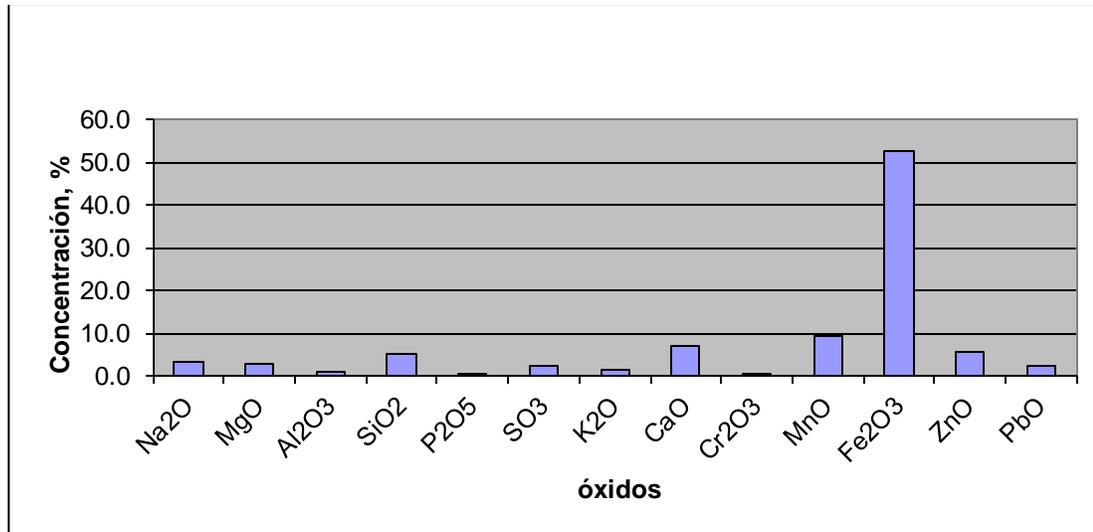


Figura 3.1. Contenido del polvo en forma de óxidos generado durante la fusión en el horno de arco eléctrico de la empresa ACINOX-LasTunas.

En la figura 3.1 se observa que el óxido de hierro es el componente mayoritario en el polvo de horno de arco eléctrico con un contenido del 52,5 %. Le siguen a este el óxido de manganeso (9,4 %) y el óxido de calcio (7,3 %).

La presencia del óxido de calcio en el polvo también permite durante el empleo del polvo como oxidante, propiciar las condiciones básicas para la defosforación y desulfuración, pues el CaO como escorificante al fin aumentaría la basicidad en el proceso de elaboración de aceros al carbono.

Los óxidos de fósforo, cromo y aluminio son los componentes minoritarios del polvo con 0,4, 0,5 y 0,9 %; respectivamente.

3.2.2 Análisis de la composición química del polvo en forma de elementos.

A continuación se muestra la composición del polvo en forma de elementos:

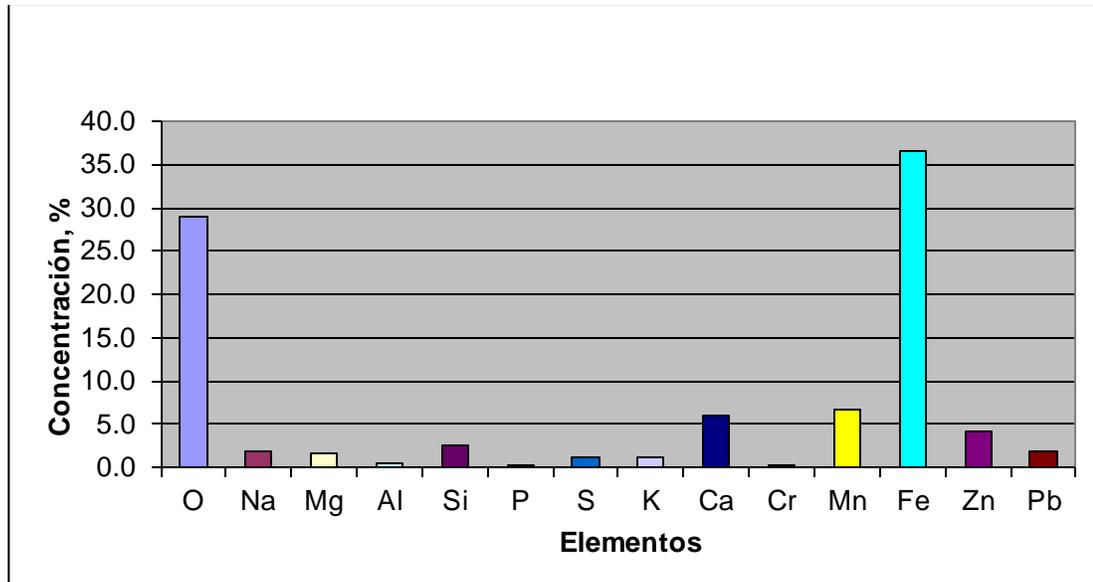


Figura 3.2. Contenido del polvo en forma de elementos generado durante la fusión en el horno de arco eléctrico de la empresa ACINOX, LasTunas.

La figura 3.2 muestra como elemento mayoritario el hierro, esto trae consigo el aporte del metal principal constituyente del acero que además ayudará significativamente al rendimiento de la chatarra. Otros elementos como el manganeso (6,8 %), calcio (5,9 %), cinc (4,2 %) y plomo (2,0 %) serían aportes significativos al acero dado su alta representatividad en el polvo.

El alto contenido de oxígeno en el polvo (29 %), justifica teóricamente el objetivo de este proyecto de diploma, que persigue utilizar este residual como oxidante. Esta justificación junto a la caracterización termodinámica y los experimentos realizados ayudarán a justificar el empleo o no del polvo como oxidante.

3.2.3 Caracterización física del polvo.

El polvo de horno de arco eléctrico es residuo sólido peligroso de color carmelita oscuro. Granulométricamente se encuentra por debajo de 1 mm.

Posee un ángulo natural de reposo muy bajo, la densidad es muy baja.



Figura 3.3. Polvo de horno de arco eléctrico de la empresa ACINOX, LasTunas.

3.3. Caracterización termodinámica.

La caracterización de la descomposición de los óxidos contenidos en el polvo de horno de arco eléctrico y la oxidación de los elementos contenidos en el metal líquido luego de la disociación de estos óxidos se analizaron teóricamente en las temperaturas reales de trabajo, entre 1 540 y 1 620 °C (1 813 y 1 893 K). A continuación se analizan los resultados obtenidos atendiendo a la metodología de cálculo desarrollada en el capítulo 2 (Materiales y Métodos).

3.3.1 Caracterización termodinámica de la disociación de los óxidos contenidos en el polvo.

Este acápite permite conocer si es posible la disociación de los óxidos que contiene el polvo de horno de arco eléctrico durante el proceso de fusión. Para el análisis de los resultados del cálculo termodinámico se utilizará el método gráfico para una mejor interpretación de los resultados.

3.3.1.1 Calor de reacción.

Primeramente se enuncian las temperaturas en las que se trabaja para los cálculos.

Tabla 3.1. Temperaturas de trabajo para el análisis de la caracterización termodinámica.

Temperatura	°C	K
T1	1 540	1 813
T2	1 550	1 823
T3	1 560	1 833
T4	1 570	1 843
T5	1 580	1 853
T6	1 590	1 863
T7	1 600	1 873
T8	1 610	1 893
T9	1 620	1 903

El calor de reacción calculado por la ecuación 2.27 que responde a lo enunciado como Ley de Kirchoff arrojó como resultados los siguientes:

Al ser representados gráficamente se obtiene:

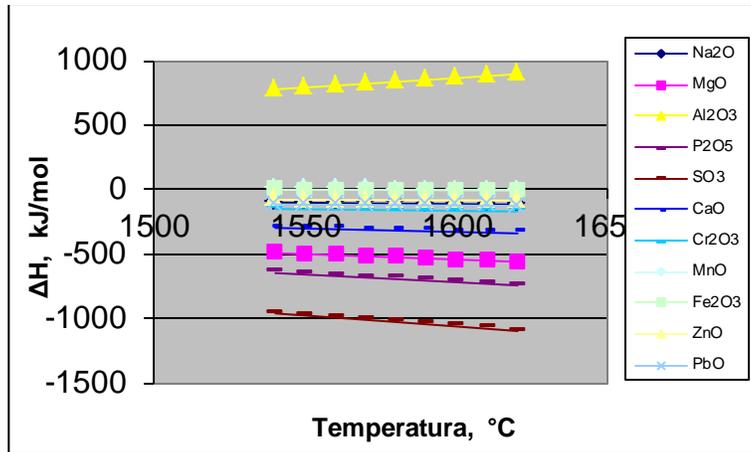


Figura 3.5. Calor de reacción en la disociación de los óxidos desde 1813 hasta 1893 K.

En la figura 3.5, se observa que el óxido de aluminio manifiesta desde **T1** hasta **T9** una reacción química totalmente endotérmica (absorción de energía en forma de calor) pues se cumple la condición de que $\Delta H > 0$. Por otra parte los óxidos de magnesio, silicio, fósforo, azufre, sodio, potasio, calcio, cromo, hierro, cinc y plomo, demuestran un carácter totalmente exotérmico (desprenden energía en forma de calor) pues se cumple la condición de que $\Delta H < 0$. Los óxidos que aportarán mayor energía durante la fusión serán los óxidos de azufre, fósforo y magnesio en ese orden.

En la figura 3.6 se muestra como caso particular en cuanto a su disociación el óxido de manganeso, pues hasta $T5 = 1853$ K absorbe energía y posterior a esta temperatura comienza a desprender energía en forma de calor. A continuación se representa gráficamente lo antes expuesto.

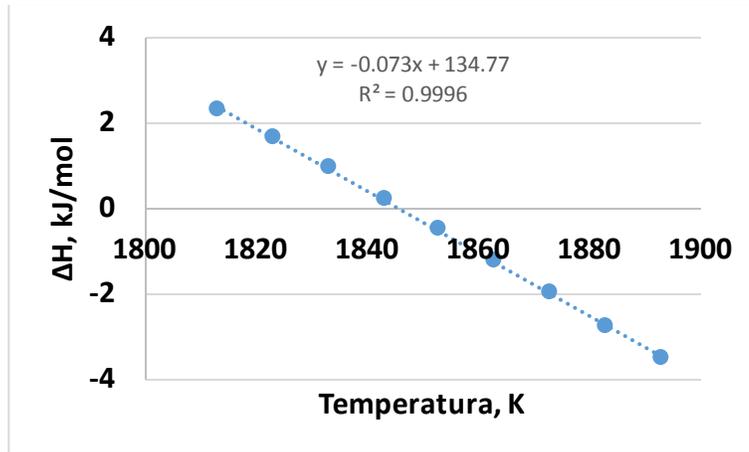


Figura 3.6 .Dependencia del calor de reacción del MnO al aumentar a temperatura.

3.3.1.2. Entropía.

La entropía fue analizada atendiendo al postulado de Planck enunciado en el capítulo anterior, esta función de estado caracteriza el desorden molecular de las reacciones químicas, que de una forma u otra refleja la probabilidad de ocurrencia de las reacciones químicas. Atendiendo al postulado de Planck regido por la tercera Ley de la Termodinámica, los resultados obtenidos con ayuda de Microsoft Excel de forma gráfica son:

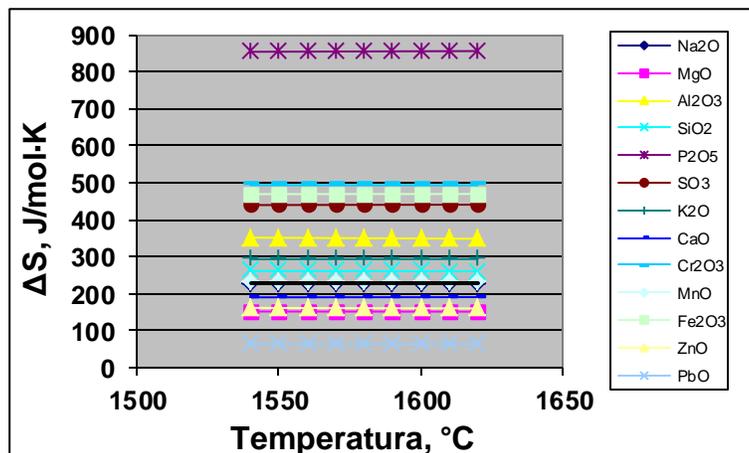


Figura 3.7. Desorden molecular de la disociación de los óxidos desde 1 813 K hasta 1 893 K.

En la figura 3.7 se muestra que la disociación de los óxidos durante la inyección del polvo al horno de arco eléctrico durante la fusión es muy favorable para dar lugar a las reacciones químicas. Aunque no se muestra un cambio variable ascendente mantienen un valor lo suficientemente fiable. Como se muestra en la figura el óxido de fósforo es el de mayor desorden molecular (de 854 a 856 J/mol·K) y el óxido de plomo es el de menor desorden molecular pero con probabilidad fiable de ocurrencia de reacción (de 64 a 65 J/mol·K).

3.3.1.3 Variación de Energía Libre.

La variación de energía libre de una reacción química caracteriza la espontaneidad de las reacciones. Los resultados pueden caracterizarse por las siguientes condiciones, al tener en cuenta que la variación de energía libre puede simbolizarse como ΔG :

$\Delta G > 0$ No espontánea.

$\Delta G < 0$ Espontánea.

$\Delta G = 0$ En equilibrio.

La espontaneidad de las reacciones fue calculada atendiendo a la ecuación de Gibbs – Helmholtz enunciada en el capítulo anterior. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Al representar gráficamente se tiene:

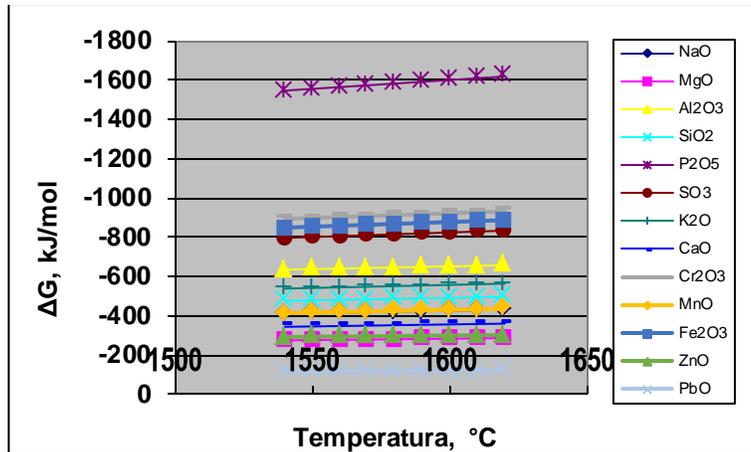


Figura 3.8 Variación de energía libre de la disociación de los óxidos al aumentar la temperatura.

En la figura 3.6 se puede observar que los óxidos presentes en el polvo de horno de arco eléctrico logran disociarse en el intervalo de temperatura de trabajo en el horno (1 540 – 1 620 °C), pues muestran resultados negativos cumpliéndose la condición de espontaneidad o probabilidad de ocurrencia de las reacciones químicas. Los óxidos de fósforo, hierro y azufre son los que presentan mayor probabilidad de ocurrencia del proceso de disociación al presentar los valores negativos más lejanos al cero.

3.3.2 Caracterización termodinámica de la oxidación de los elementos contenidos en el acero al carbono.

En este acápite se analizará de forma teórica la oxidación de los elementos contenidos en el baño metálico al inyectar el polvo de horno de arco eléctrico durante el proceso de fusión. La reacción de oxidación del carbono será analizada de forma independiente dada la importancia que se le concede a la misma durante los procesos de producción de acero sin importar el método de obtención.

3.3.2.1 Calor de reacción.

El calor de reacción de la oxidación de los elementos contenidos en el baño metálico al inyectar el polvo al horno de arco eléctrico, permitirá caracterizar

de forma teórica el carácter endotérmico o exotérmico de las reacciones que dan lugar a este proceso. Al proceder con la metodología de cálculo descrita en el capítulo anterior los resultados fueron los siguientes:

En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos al calcular el calor de reacción atendiendo a la ecuación de Kirchoff enunciada en el capítulo anterior.

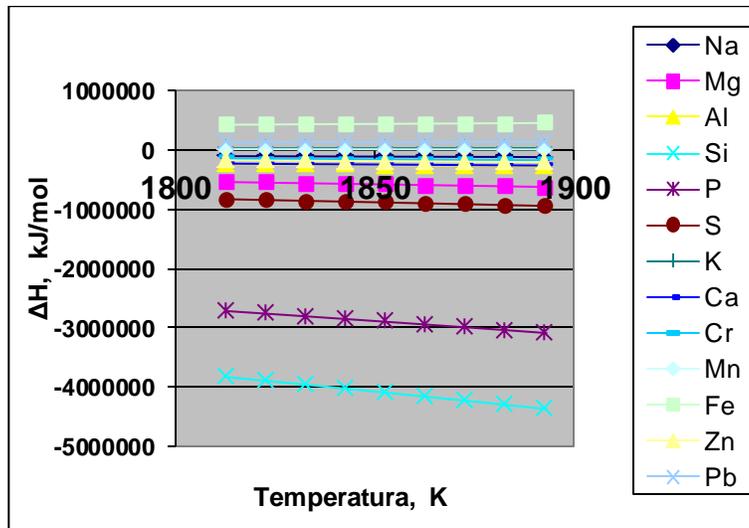


Figura 3.9. Calor de reacción del proceso de oxidación de los elementos del acero líquido al aumentar la temperatura.

En la figura se observa que los óxidos de manganeso y plomo, presentan una absorción de energía durante su oxidación pues sus resultados cumplen la condición $\Delta H > 0$, o sea, reacciones totalmente endotérmicas.

Por otra parte los óxidos de magnesio, silicio, aluminio, fósforo, calcio, cromo, cinc y sodio, presentan un carácter totalmente exotérmico ($\Delta H < 0$). Este desprendimiento de energía aportará significativamente calor para la fusión durante el proceso de elaboración de aceros al carbono en dicho horno.

3.3.2.2 Energía libre.

La energía libre caracteriza de forma teórica los elementos que se oxidarán y los que no, luego de disociarse el oxígeno que contiene el polvo generado en el horno de arco eléctrico.

Al utilizar la ecuación de Gibbs-Helmoltz los resultados obtenidos fueron los siguientes:

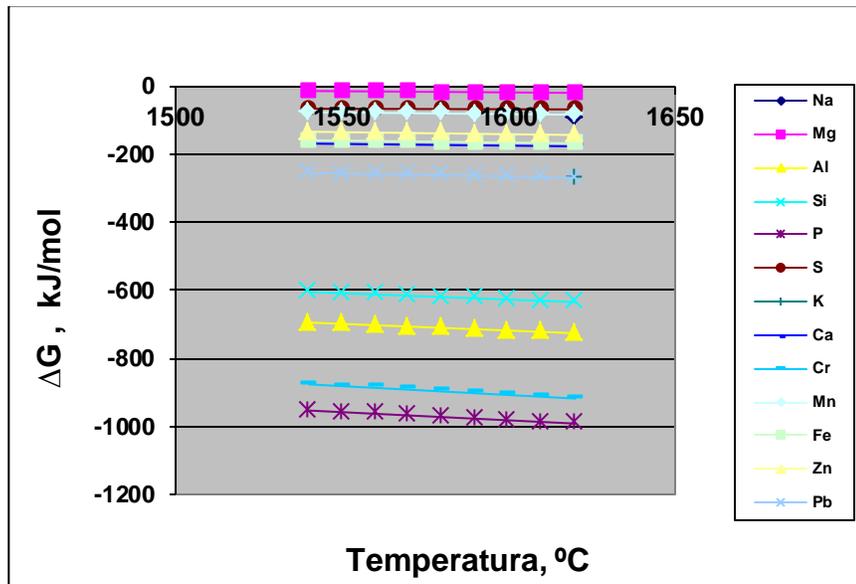


Figura 3.10. Variación de la energía libre de la oxidación de los distintos elementos en el baño metálico al aumentar la temperatura.

En la figura 3.8 se observa que se cumple el criterio de espontaneidad de las transformaciones físico químicas correspondientes al proceso de oxidación de los elementos contenidos en el acero líquido, afirmación muy importante para darle utilidad al polvo de horno arco eléctrico como oxidante en la producción de aceros al carbono.

3.3.3 Caracterización de la termodinámica de oxidación del carbono.

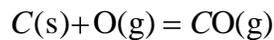
La reacción más importante en el proceso de fusión del acero, es la oxidación del carbono, el producto de esta reacción es el óxido de carbono (CO), el cual sobrepasa las cantidades normales del carbono que se oxida en toda la fusión, y el volumen del gas que se produce supera al del metal en casi 1 000 veces. Al desprenderse una cantidad considerable de gas (CO), ocurre un fuerte mezclado entre el metal y la escoria, lo que facilita el calentamiento de este al ponerse en contacto con la escoria; además, homogeniza la composición química, facilita la extracción de gases (hidrógeno y nitrógeno) y

el desprendimiento de las inclusiones no metálicas de la masa metálica, (Smirnov, 1987).

Es por ello que se decide caracterizar individualmente la oxidación del carbono.

3.3.3.1 Calor de reacción.

La reacción que da lugar a la oxidación del carbono en el acero líquido es la siguiente:



A continuación se muestra el cambio del calor de reacción de la oxidación del carbono en el intervalo de temperatura desde 1 813 hasta 1 893 K.

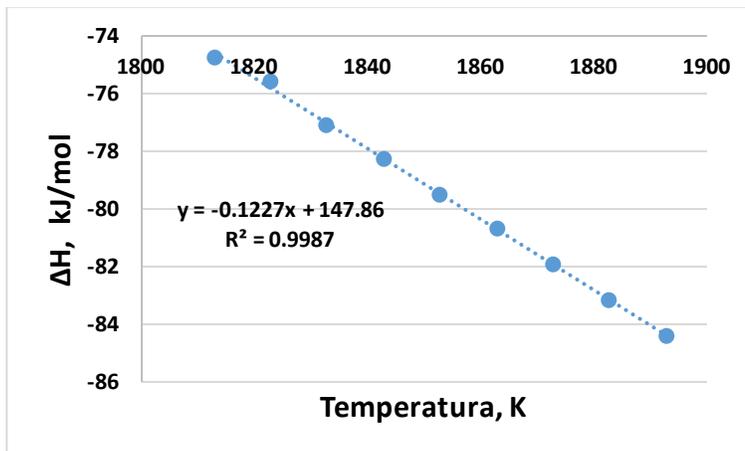


Figura 3.11. Calor de reacción de oxidación del carbono al aumentar la temperatura durante el proceso de fusión.

En la figura se observa una disminución del calor de reacción, esto demuestra un carácter altamente exotérmico; y a su vez, un aporte considerable de energía en forma de calor al proceso de fusión del acero.

3.3.3.2 Variación de energía libre.

La variación de energía libre de la oxidación del carbono permite caracterizar la espontaneidad de esta reacción durante la fusión, evaluada desde 1813

hasta 1893 K. A continuación se muestra gráficamente la probabilidad de ocurrencia de esta reacción.

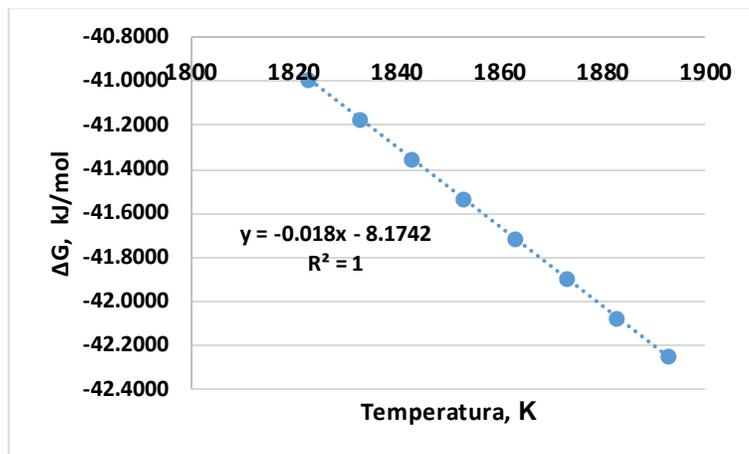


Figura 3.12. Variación de Energía Libre de la oxidación del carbono al aumentar la temperatura durante la fusión.

En la figura se observa un aumento considerable de la probabilidad de ocurrencia de la oxidación del carbono, pues al aumentar la temperatura el valor de la energía libre se hace más negativo, lo que afirma la condición de espontaneidad $\Delta G < 0$.

3.3.4. Caracterización de los modelos termodinámicos.

Los modelos termodinámicos obtenidos se analizarán por procesos (Disociación y Oxidación).

3.3.4.1. Modelos termodinámicos del proceso de disociación.

Con ayuda de Microsoft Excel los modelos termodinámicos que se obtuvieron fueron los siguientes:

Nota: Solo se presentan los modelos termodinámicos de los óxidos mayoritarios del polvo de horno de arco eléctrico aunque es válido aclarar que todos los óxidos tienen el mismo comportamiento.

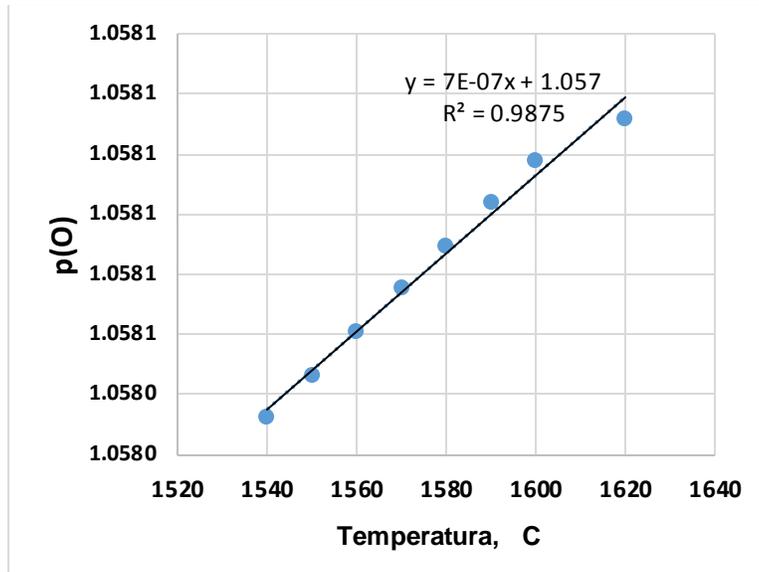


Figura 3.13. Dependencia de la $p(O)$ al aumentar la temperatura en la disociación del óxido de hierro.

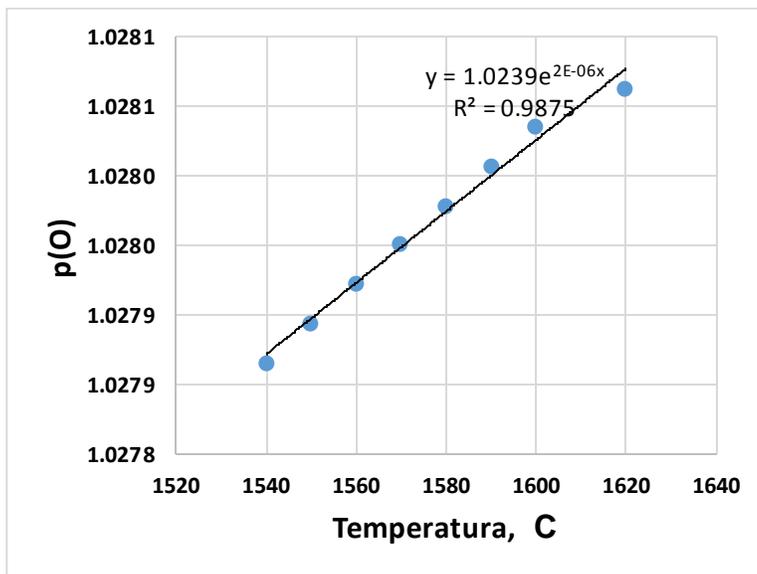


Figura 3.14. Dependencia de la $p(O)$ al aumentar la temperatura en la disociación del óxido de manganeso.

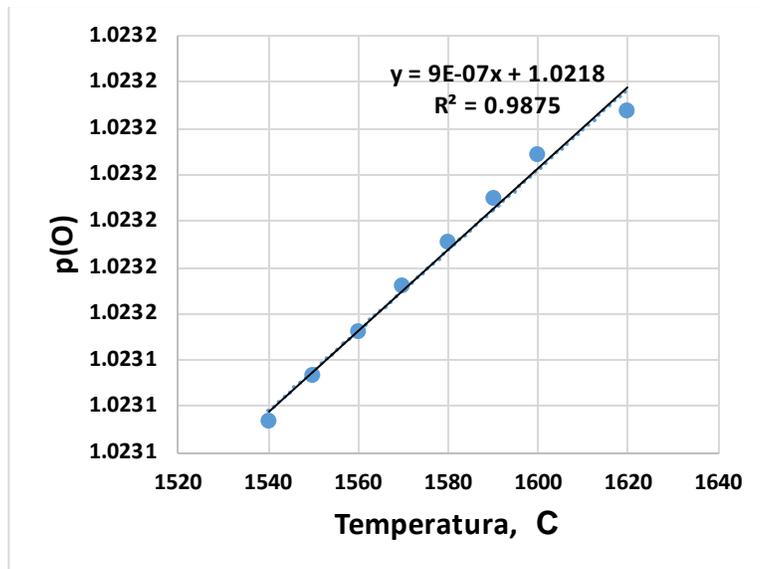


Figura 3.15. Dependencia de la $p(O)$ al aumentar la temperatura en la disociación del óxido de calcio.

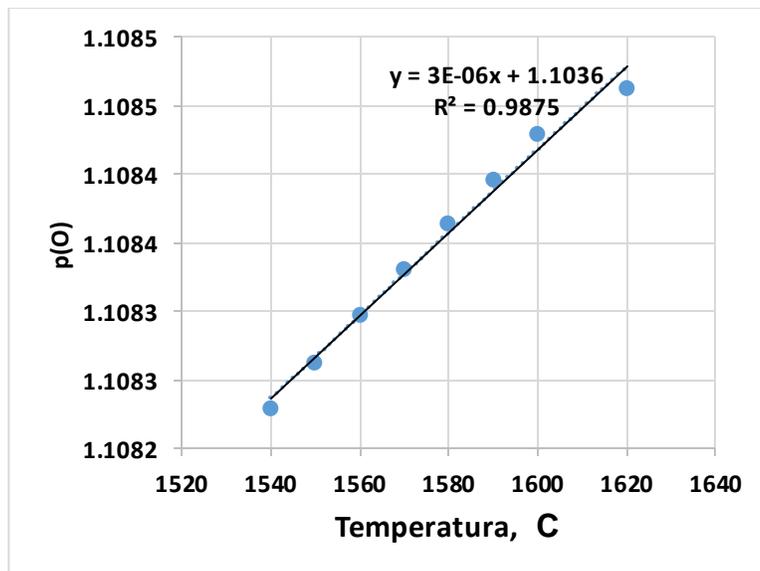


Figura 3.16. Dependencia de la $p(O)$ al aumentar la temperatura en la disociación del óxido de fósforo.

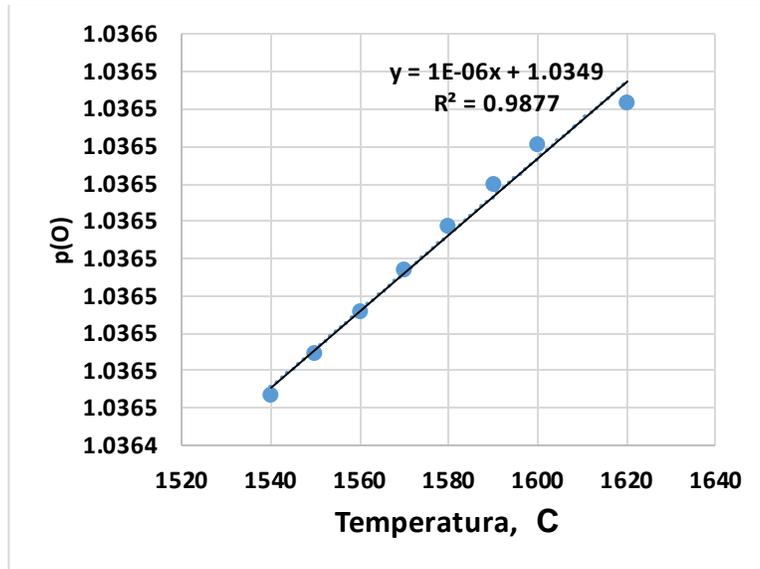


Figura 3.17. Dependencia de la $p(O)$ al aumentar la temperatura en la disociación del óxido de potasio.

En las figuras anteriores se puede observar que el aumento de la temperatura en el proceso de disociación favorece las transformaciones físico químicas, pues la presión de oxígeno también aumenta.

3.3.4.2. Modelos termodinámicos del proceso de oxidación.

A continuación se representan los modelos termodinámicos correspondientes al proceso de oxidación.

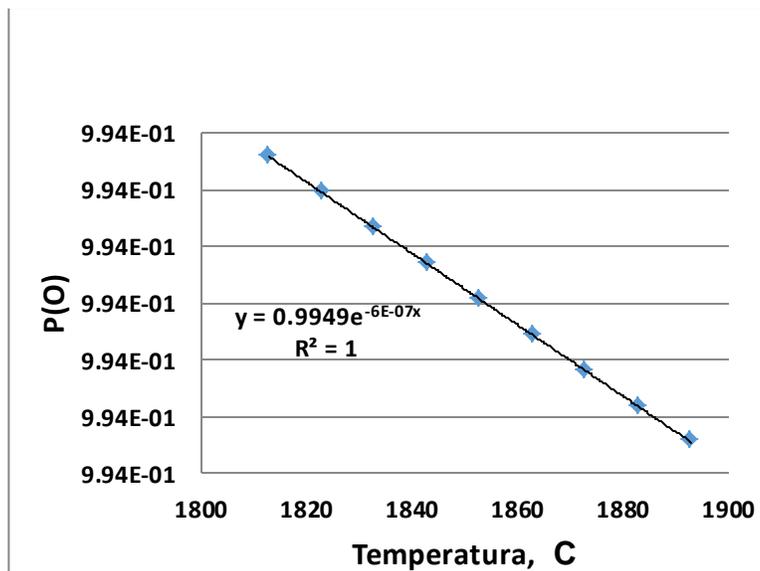


Figura 3.18. Dependencia de $p(O)$ al aumentar la temperatura en la oxidación del sodio.

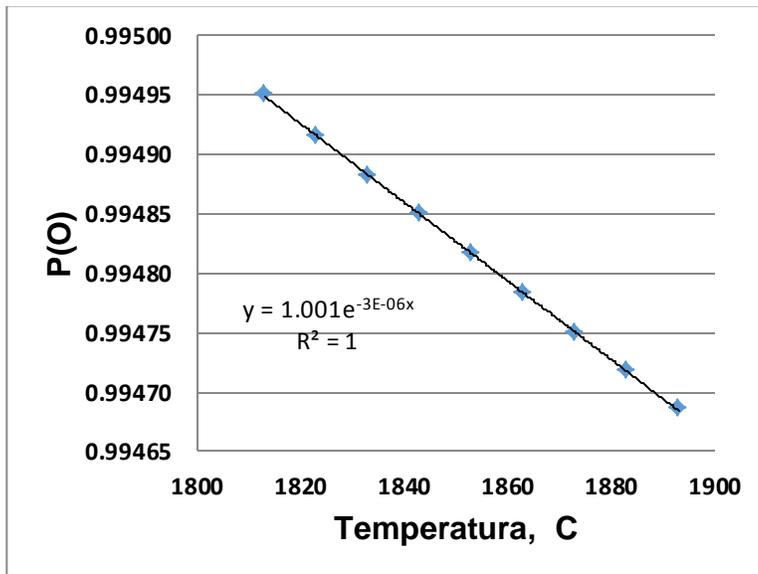


Figura 3.19. Dependencia de $p(O)$ al aumentar la temperatura en la oxidación del manganeso.

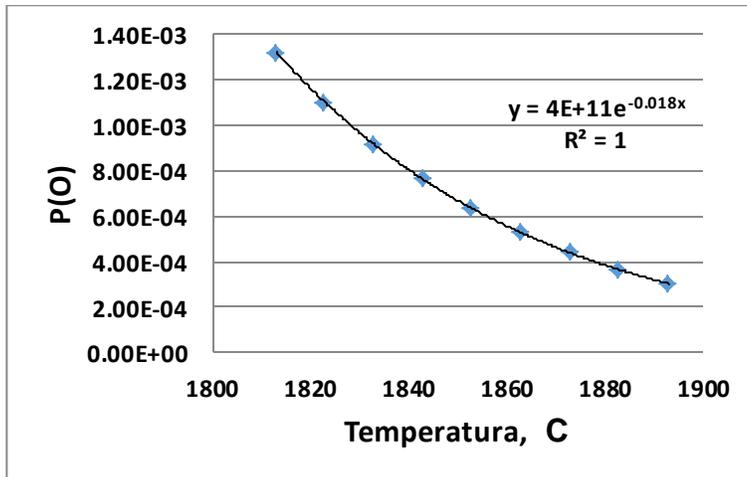


Figura 3.20. Dependencia de $p(O)$ al aumentar la temperatura en la oxidación del calcio.

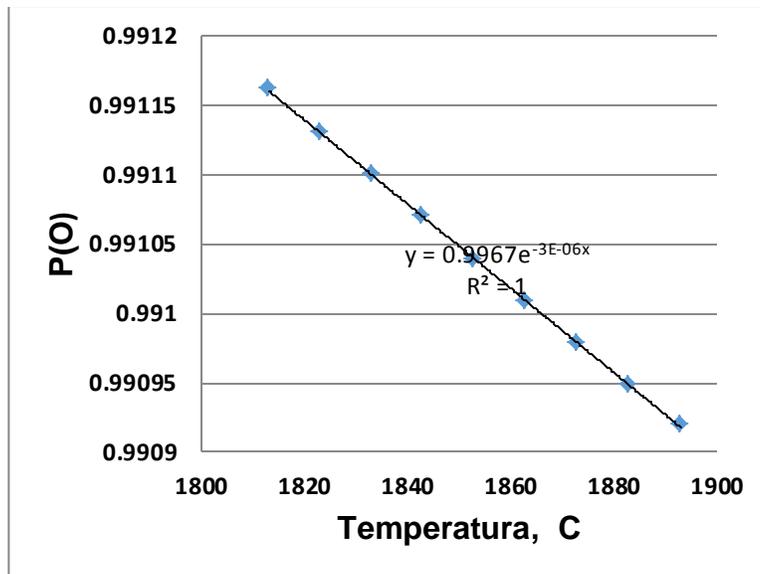


Figura 3.21. Dependencia de $p(O)$ al aumentar la temperatura en la oxidación del cinc.

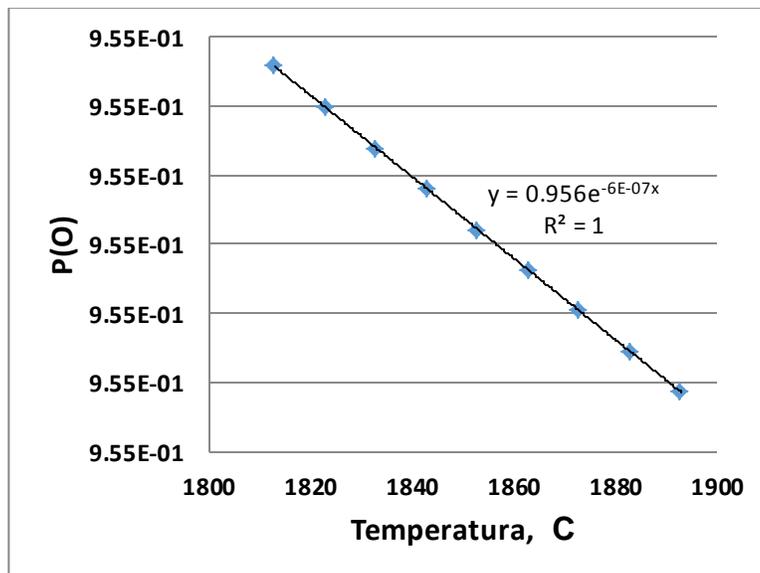


Figura 3.22. Dependencia de $p(O)$ al aumentar la temperatura en la oxidación del aluminio.

En todos los casos se observa que el incremento de la temperatura provoca la disminución de la constante de equilibrio, lo que favorece desde el punto de vista termodinámico la oxidación de los elementos contenidos en el baño metálico.

3.3.4.3. Modelo termodinámico de la oxidación del carbono.

Como se ha explicado anteriormente, la transformación físico química de la oxidación del carbono significa un caso especial cuando de fusión de acero se trata, y nuestro trabajo le atribuye tal importancia, pues es sin duda el fuerte mezclado de la escoria con el baño metálico es un parámetro fundamental para obtener un buen acero.

El modelo termodinámico obtenido es el siguiente:

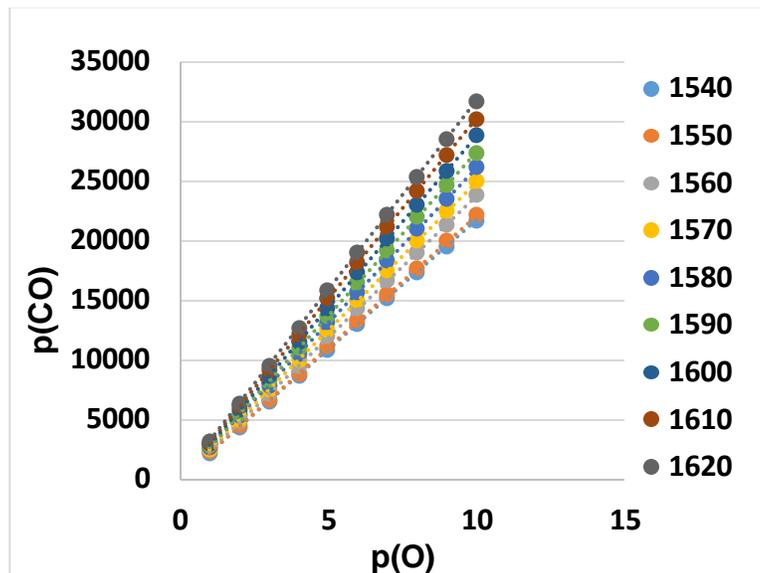


Figura 3.23. Dependencia de $p(\text{CO})$ al aumentar la $p(\text{O})$ en la oxidación del carbono.

En la figura anterior se observa que el aumento de $p(\text{O})$ conjuntamente con la temperatura favorece la $p(\text{CO})$. El modelo termodinámico de la oxidación del carbono fue desarrollado de tal forma que puede observarse la dependencia de la constante de equilibrio según la temperatura real de trabajo en el horno.

3.4. Composición racional del polvo.

La realización de la composición racional persigue como objetivo general conocer la cantidad de oxígeno que aportará el polvo al ser empleado como oxidante, así como el resto de los elementos que contiene. El cálculo se realizó tomando 1 200 kg de polvo como masa total, lo que representa el

promedio de polvo de horno de arco eléctrico generado por la empresa ACINOX-Las Tunas.

Tabla 3.2. Composición racional del polvo para 1200 kg.

Oxidos/El	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Pb	otros	total	%
Na ₂ O	10,4	29,8														40,2	3,3
MgO	13,1		19,9													32,9	2,7
Al ₂ O ₃	5,3			6,0												11,3	0,9
SiO ₂	34,6				30,3											64,9	5,4
P ₂ O ₅	3,0					2,3										5,3	0,4
SO ₃	1,5						1,0									2,4	0,2
K ₂ O	2,9							14,0								16,9	1,4
CaO	24,8								62,3							87,1	7,3
Cr ₂ O ₃	1,8									3,8						5,6	0,5
MnO	25,4										87,2					112,6	9,4
Fe ₂ O ₃	189,4											441,0				630,3	52,5
ZnO	13,1												53,6			66,7	5,6
PbO	2,0													26,1		28,1	2,3
otros															95,6	95,6	8,0
total	327,1	29,8	19,9	6,0	30,3	2,3	1,0	14,0	62,3	3,8	87,2	441,0	53,6	26,1	95,6	1200	
%	27,3	2,5	1,7	0,5	2,5	0,2	0,1	1,2	5,2	0,3	7,3	36,7	4,5	2,2	8,0	100	100

En la tabla 3.2 se observa que si se inyecta todo el polvo generado durante la fusión por cada colada de 60 t de acero el polvo aporta 327,1 kg de oxígeno para la oxidación de los elementos que contiene el baño metálico. Además aportará 441 kg de hierro, lo que significa un aumento del rendimiento de la chatarra para la empresa ACINOX, Las Tunas; además de 87,1 kg de óxido de calcio, fundente utilizado en la empresa para la desfosforación en el horno de arco eléctrico.

3.5. Análisis del resultado experimental.

Para determinar el comportamiento de la oxidación empleando el polvo de horno de arco eléctrico se desarrolló sobre la base del índice de consumo de oxígeno para la oxidación del carbono. Los experimentos se desarrollaron el 10 de junio de 2014, inyectando durante el período de fusión 381, 439 y 563 kg de polvo en las coladas 3 267, 3 269 y 3 270, respectivamente; desde las 22:00 pm hasta las 6:00 am. Es necesario aclarar que las condiciones para llevar a cabo el experimento no fueron las más idóneas, pues la máquina de

inyección presentó problemas tecnológicos en el insuflado y no pudo inyectarse todo el polvo generado por colada de acero, como se deseaba.

Para establecer la comparación se tomaron las coladas del mes de mayo y las de junio hasta la fecha del experimento. A continuación se muestran los valores promedio de estas coladas tomadas de la base de datos del departamento técnico correspondientes al Taller de Elaboración y Afino.

Tabla 3.3. Datos promedio de la carga.

Materiales	kg	% C	C , kg
Chatarra Externa	66 265	0.3	198,80
Hierro fundido	3 517	2.5	87,92
Chatarra interna	1 117	0.3	3,35
Limalla	64	0.4	0,25
C Escoria Espumosa	342	75	256,27
C de carga	293	75	219,70
TOTAL	71 597		766,294

Tabla 3.4. Datos promedio del acero líquido obtenido.

Acero Líquido, kg	C, %	C, kg
59.574	0,098	58,166

Tabla 3.4. Índice de consumo de oxígeno por kg de carbono insuflado (I/C) sin usar polvo de horno de arco eléctrico.

Oxígeno insuflado, m³	I/C O, m³/kg
893,152	1,261

A continuación se muestran los datos promedios de la carga de las coladas en las que se realizaron el experimento y del acero líquido obtenido:

Tabla 3.6. Datos promedio de la carga.

Materiales	kg	C, %	C, kg
Chatarra Externa.	70 950	0,3	212,850
Fe fundido	4 400	2,5	110,000
Chatarra interna.	-	-	0,000
Limalla	-	-	0,000
C de Escoria Espumosa	292	75	219,250
C de carga	347	75	260,000
TOTAL	75 989	-	802,100

Tabla 3.7. Datos promedio del acero líquido obtenido.

Ac. Líquido, kg	C, %	C, kg
65 420	0,144	94,20

Tabla 3.8. Índice de consumo de oxígeno por kg de carbono insuflado (I/C) al usar polvo de horno de arco eléctrico.

Oxígeno insuflado, m³	I/C O, m³/kg
860,333	1,215

Como puede observarse, el índice de consumo de oxígeno es menor cuando utilizamos polvo de horno de arco eléctrico. Esto indica que el oxígeno del polvo disociado en el horno reaccionó con los elementos en el baño metálico, provocando un ahorro del oxígeno insuflado para intensificar la fusión. El ahorro del oxígeno insuflado es de 0,046 m³/kg al inyectar 461 kg de polvo como promedio.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.

Los cálculos termodinámicos arrojaron los siguientes resultados:

Los óxidos contenidos en el polvo logran disociarse en el rango de temperatura de trabajo, desde 1540 °C hasta 1620 °C.

El oxígeno dissociado del polvo logra oxidar fiablemente los elementos contenidos en el baño metálico.

CONCLUSIONES

Se comprobó que el polvo de horno de arco eléctrico puede emplearse como oxidante en la producción de aceros, pues logra disociarse y aportar el oxígeno liberado para la oxidación del acero líquido en el intervalo de temperatura de trabajo en el horno durante la fusión, desde 1540 hasta 1620 °C. Al inyectar 461 kg de polvo puede ahorrarse 0,046 m³ de oxígeno y aportar 441 kg de Fe y otros metales de interés. Este logro del trabajo de diploma desarrollado eliminará radicalmente el impacto negativo al medio ambiente provocado principalmente por la deposición de este residual en la corteza terrestre, contaminando los suelos y aguas subterráneas.

RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y su valoración se recomienda:

- Elaborar una metodología de experimentación y estadística que permita fortalecer aún más el empleo de polvo de horno de arco eléctrico en la oxidación del acero líquido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREIVE, S., PEROV, V. y ZVERIEVICH, V. 1980. Trituración, desmenuzamiento y cribado de minerales, Editorial Mir, Moscú.

<http://www.cedexmateriales.vsf.es>. Ficha técnica. Escoria de horno de arco eléctrico [consulta: 5 mayo 2014]

<http://www.clasesdeapoyo.com> Termodinámica química [consulta:3 mayo 2014]

<http://www.steeldust.com>. Works of the dust EAF [consulta:11 mayo 2014]

IHOBE, SA. 1999. Libro Blanco de Minimización de Residuos y Emisiones de

SKOOG, D. A. y WEST, D. M. 1989. Química analítica. 4ª ed. Madrid, McGraw-Hill. 725p.

Jensen, J. T. y Wolf, K. R. 1997. Reduction of EAF dust emissions by injecting it into the furnace. 162p.

Joa, R. J. 2009. Principio, fin y resurrección de los materiales. La Habana. 234p.

Lawrence, S. D. Estudio de la recuperación de las inclusiones metálicas contenidas en las escorias de la acería José Martí. La Habana, CUJAE, Facultad de Metalurgia. 39p.

Madías, J. Reciclado de polvos de horno eléctrico. Madrid. 10p.

Matos, T. R. y Hing, C. R. 1986. Aspectos fundamentales de la química física. Tomo I. 333p.

Monografías sobre tecnología del acero. 2000. Por Enríquez Berciano, et. al.

Metodología de la Investigación. 1998. Hernández Sampieri R. et al. Segunda Edición. McGraw Hill, México.

Olano, E. G. Estudio de las causas y condiciones que propician la formación de sopladuras en el producto final en la empresa ACINOX, Las Tunas. Moa, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Facultad de Metalurgia y Química. 77p.

Perry, H. R: Handbook Chemical Engineer's. Tomo I. 4^{ta} Edición. La Habana. 1967.

Smirnov, N., et al: Producción de acero. 303p. 1984.

Propiedades Físico-Químicas de los óxidos. 1978. Por Samsonova G. B., et al: Editorial "Metalurgia". Moscú. 471p.

Ramírez, P. M. Utilización de los escombros lateríticos de zona A, yacimiento Moa occidental en el proceso de descarburización del acero ACI HK-40. Moa, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Facultad de Metalurgia y Química. 107p.

Rodríguez, B. G. 1989. Tecnología de elaboración de aceros inoxidables. Tomo I, Ciudad de La Habana. 239p.

Ruetten, J. H. 2006. Application of the Waelz technology on resource recycling of steeldust.

Vaniukov, A.V: Teoría de los procesos pirometalúrgicos. Moscú, 1981. 497 p.